

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-038500  
(43)Date of publication of application : 07.02.1990

---

(51)Int.Cl. C11D 17/00  
C08F212/08  
C08F220/04  
C08F220/10  
C08F220/54  
C08F222/02  
C08F299/02  
// C08F216/12  
C08F218/02

---

(21)Application number : 01-149280 (71)Applicant : UNILEVER NV  
(22)Date of filing : 12.06.1989 (72)Inventor : MONTAGUE PETER G  
VAN DE PAS JOHANNES C

---

(30)Priority  
Priority number : 88 8813978 Priority date : 13.06.1988 Priority country : GB

---

## (54) LIQUID DETERGENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a stable liquid detergent with low viscosity by constituting this detergent from a dispersed matter of lamella drops in an aqueous continuous phase, and containing a deflocculated polymer having a hydrophilic main chain and a hydrophobic side chain therein.

**CONSTITUTION:** This liquid detergent composite consists of a dispersed matter of lamella drops in an aqueous continuous phase which has a pH less than 12.5, has 2 capacity % or less of phase separation when stored at 25° C for 21 days after manufacture, and contains a deflocculated polymer having a hydrophilic main chain and at least one hydrophobic side chain. The lamella drop has a surface active agent structure, and is used for imparting characteristics such as flowing property and/or opaque appearance preferred by consumers. The hydrophilic main chain, which is preferably mainly filamentous, contains a monomer unit, and it can be selected from various units usable for manufacture of polymer. The hydrophobic side chain is preferably formed of the part of the monomer unit taken into the polymer by copolymerizing a hydrophobic monomer with a hydrophilic monomer forming the main chain of the polymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DEL

[Logout](#) [Work File](#) [Saved Searches](#)
[My Account](#) | [Products](#)
[Search: Quick/Number Boolean Advanced](#) [Def](#)

## The Delphion Integrated View: INPADOC Record

 Buy Now:  [PDF](#) | [More choices...](#)

 Tools: [Add to Work File](#):  [Create new W](#)

 View: Jump to: [Top](#)

[Email](#)

? Title: **JP7037635B4: EKITAISENZA**  
 ? Country: **JP Japan**  
 ? Kind: **B4 Published Examined Patent Application** ! (See also: [JP2038500A2](#))  
 ? Inventor: **PIITAA GURAHAMU MONTAGYUU; YOHANESU KORUNERISU FUAN DE PASU;**  
 ? Assignee: **UNILEVER NV**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)  
 ? Published / Filed: **1995-04-26 / 1989-06-12**  
 ? Application Number: **JP1989000149280**  
 ? IPC Code: **C11D 3/37; C08F 212/08; C08F 216/12; C08F 218/02; C08F 220/04; C08F 220/10; C08F 220/54; C08F 222/02; C08F 299/02;**  
 ? ECLA Code: **None**  
 ? Priority Number: **1988-06-13 GB1988000013978**  
 ? INPADOC Legal Status: **None** [Buy Now: Family Legal Status Report](#)  
 ? Designated Country: **CH DE ES FR IT LI NL SE**

? Family:

Buy PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	ZA8904482A	1991-02-27	1989-06-13	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	ZA8904481A	1991-02-27	1989-06-13	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	ZA8904428A	1991-02-27	1989-06-12	LIQUID DETERGENTS
<input type="checkbox"/>	US5147576	1992-09-15	1991-04-22	Liquid detergent compositions comprising lamellar droplets containing deflocculating polymer
<input checked="" type="checkbox"/>	TR0024781A	1992-05-01	1989-06-12	SIVI DETERJANLAR
<input checked="" type="checkbox"/>	KR9302849B1	1993-04-12	1989-06-12	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	JP7037635B4	1995-04-26	1989-06-12	EKITAISENZA
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2693827B2	1997-12-24	1989-06-07	

<input checked="" type="checkbox"/>	JP2038500A2	1990-02-07	1989-06-12	LIQUID DETERGENT
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2034700A2	1990-02-05	1989-06-07	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2034699A2	1990-02-05	1989-06-07	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	IN0169826A	1991-12-28	1989-06-12	METHOD OF MAKING , DETERGENT COMPOS
	GB8826235A0	1988-12-14		
<input checked="" type="checkbox"/>	GB8826235A	1988-12-14	1988-11-09	LIQUID DETERGENT C
	GB8826234A0	1988-12-14		
<input checked="" type="checkbox"/>	GB8826234A	1988-12-14	1988-11-09	LIQUID DETERGENT C
	GB8813978A0	1988-07-20		
<input checked="" type="checkbox"/>	GB8813978A	1988-07-20	1988-06-13	LIQUID DETERGENTS
<input checked="" type="checkbox"/>	ES2096554T3	1997-03-16	1989-06-12	DETERGENTES LIQUID
<input checked="" type="checkbox"/>	ES2084598T3	1996-05-16	1989-06-12	COMPOSICIONES DET LIQUIDAS.
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0727479A1	1996-08-21	1989-06-12	Liquid detergents
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0719857A1	1996-07-03	1989-06-12	Liquid detergents
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346995B1	1996-11-20	1989-06-12	Liquid detergents
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346995A3	1990-09-19	1989-06-12	Liquid detergents
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346995A2	1989-12-20	1989-06-12	Liquid detergents
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346994B1	1996-03-06	1989-06-12	Liquid detergent compos
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346994A3	1990-08-22	1989-06-12	Liquid detergent compos
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346994A2	1989-12-20	1989-06-12	Liquid detergent compos
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346993A3	1990-08-16	1989-06-12	Liquid detergent compos
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0346993A2	1989-12-20	1989-06-12	Liquid detergent compos
<input checked="" type="checkbox"/>	DE68927465T2	1997-03-20	1989-06-12	FLUESSIGE REINIGUN
<input checked="" type="checkbox"/>	DE68927465C0	1997-01-02	1989-06-12	FLUESSIGE REINIGUN
<input checked="" type="checkbox"/>	DE68925839T2	1996-07-18	1989-06-12	FLUESSIGE WASCHMITTELZUSAM
<input checked="" type="checkbox"/>	DE68925839C0	1996-04-11	1989-06-12	FLUESSIGE WASCHMITTELZUSAM
<input checked="" type="checkbox"/>	CA1336385A1	1995-07-25	1989-06-12	LIQUID DETERGENTS
<input checked="" type="checkbox"/>	CA1335646A1	1995-05-23	1989-06-07	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	CA1334919A1	1995-03-28	1989-06-07	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	BR8902772A	1990-02-01	1989-06-12	COMPOSICAO DETER AQUOSA
<input checked="" type="checkbox"/>	BR8902771A	1990-02-01	1989-06-12	COMPOSICAO DETER AQUOSA
<input checked="" type="checkbox"/>	BR8902764A	1990-02-01	1989-06-12	COMPOSICAO DETER
<input checked="" type="checkbox"/>	AU3632989A1	1989-12-14	1989-06-13	LIQUID DETERGENTS
<input checked="" type="checkbox"/>	AU3626989A1	1989-12-14	1989-06-09	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	AU3626789A1	1989-12-14	1989-06-09	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	AU0627461B2	1992-08-27	1989-06-09	LIQUID DETERGENT C
<input checked="" type="checkbox"/>	AU0626876B2	1992-08-13	1989-06-13	LIQUID DETERGENTS
<input checked="" type="checkbox"/>	AU0621374B2	1992-03-12	1989-06-09	LIQUID DETERGENT C

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> C 11 D 3/37 // C 08 F 212/08 216/12 218/02 220/04	識別記号 M J Y MKX ML R	府内整理番号 7242-4 J	F I	技術表示箇所
--	------------------------------	--------------------	-----	--------

請求項の数17(全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平1-149280
(22)出願日	平成1年(1989)6月12日
(65)公開番号	特開平2-38500
(43)公開日	平成2年(1990)2月7日
(31)優先権主張番号	8813978.7
(32)優先日	1988年6月13日
(33)優先権主張国	イギリス(GB)

(71)出願人	999999999 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート シヤープ オランダ国、ロッテルダム、バージミース ターズ・ヤコブブレーン・1
(72)発明者	ピーター・グラハム・モンタギュー イギリス国、ワーウィツクシャー・シー・ ブイ・22・6・キュウ・ビー、ラグビー、 ダンチャーチ、バツクルーチ・クローズ・ 15
(72)発明者	ヨハネス・コルネリス・ファン・デ・バス オランダ国、3136・セー・ペー・フラール デインゲン、フイリップス・ウイレムスト ラート・6
(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)

審査官 今村 玲英子

## (54)【発明の名称】 液体洗剤

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水性連続相中のラメラ小滴の分散物からなる液体洗剤組成物であって、pHが12.5未満であり、製造後21日間25°Cで保存したときの相分離が2容量%以下であり、更に、1g/ℓより大きい室温及びpH3.0~12.5での水に対する溶解度を有する親水性の主鎖と少なくとも1つの、1g/ℓより小さい室温及びpH3.0~12.5での水に対する溶解度を有する疎水性側鎖との組合せを有する解膠ポリマーを含む液体洗剤組成物。

【請求項2】水性連続相中のラメラ小滴の分散物からなる液体洗剤組成物であって、pHが12.5未満であり、製造後21日間25°Cで保存したときの相分離が2容量%以下であり、更に

a) 不飽和C<sub>1</sub>~6酸、エーテル、アルコール、アルデヒド、ケトン及びエステルからなる群から選択された

2

1種以上のエチレン性不飽和親水性モノマー単位；及び  
／又は

b) 1種以上の重合性親水性環状モノマー単位；及び  
／又は

c) グリセロール及び他の多価アルコールからなる群  
から選択された1種以上の非エチレン性不飽和重合性の  
親水性モノマー単位から選択されたモノマー単位を含む  
親水性主鎖であって、該モノマー単位が任意に1種以上  
のアミノ、アミン、アミド、スルホネート、サルフェー  
ト、ホスホネート、ヒドロキシ、カルボキシ又はオキシド  
基で置換されている親水性主鎖と、シロキサン、飽和  
又は不飽和アルキル及び疎水性アルコキシ基、アリール  
及びアリール-アルキル基、及びそれらの混合物から選  
択したモノマーよりなる少なくとも1種の疎水性側鎖と  
の組合せを有する解膠ポリマーを含む液体洗剤組成物。

【請求項3】製造後21日間25°Cで保存したときの相分離が2容量%以下であり、水性連続相中のラメラ小滴の分散物からなり、更に、1g/ℓより大きい室温及びpH3.0~12.5での水に対する溶解度を有する親水性の主鎖と少なくとも1つの、1g/ℓより小さい室温及びpH3.0~12.5での水に対する溶解度を有する疎水性側鎖との組合せを有する解膠ポリマーを含む液体洗剤組成物であって、但し、同組成物が3~12重量%のアルキルベンゼンスルホン酸カリウム、2~8重量%の脂肪酸カリウム石ケン、0.5~5重量%の非イオン性表面活性剤及び1~25重量%のトリポリリン酸ナトリウム及び/又はピロリン酸四カリウムからなり、前記スルホン酸塩対前記石ケンの重量比が1:2~6:1であり、前記スルホン酸塩対前記非イオン性表面活性剤の重量比が3:5~25:1であり、前記スルホン酸塩、石ケン及び非イオン性表面活性剤の総量が7.5~20重量%であり、解膠ポリマーが0.1~2重量%の、ビニルメチルエーテル、エチレン又はスチレンと無水マレイン酸との部分的にエステル化した中和コポリマーのみからなる場合を除く前記液体洗剤組成物。

【請求項4】水性連続相中のラメラ小滴の分散物からなり、pHが12.5未満であり、製造後21日間25°Cで保存したときの相分離が2容量%以下であり、更に

a) 不飽和C<sub>1~6</sub>酸、エーテル、アルコール、アルデヒド、ケトン及びエステルからなる群から選択された1種以上のエチレン性不飽和親水性モノマー単位；及び

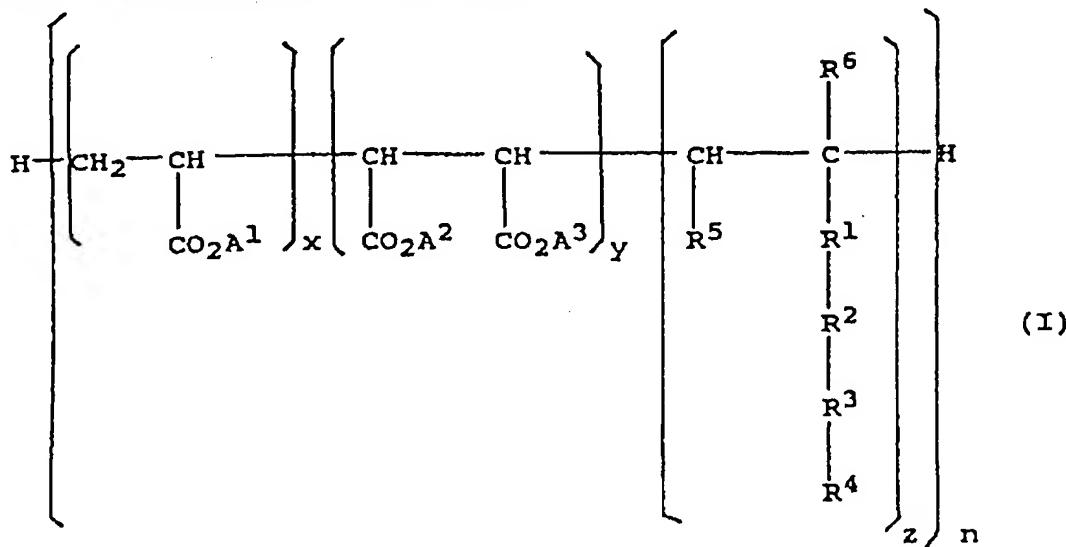
/又は

b) 1種以上の重合性親水性環状モノマー単位；及び\*

\*/又は

c) グリセロール及び他の多価アルコールからなる群から選択された1種以上の非エチレン性不飽和重合性の親水性モノマー単位から選択されたモノマー単位を含む親水性主鎖であって、該モノマー単位が任意に1種以上のアミノ、アミン、アミド、スルホネート、サルフェート、ホスホネート、ヒドロキシ、カルボキシ又はオキシド基で置換されている親水性主鎖と、シロキサン、飽和又は不飽和アルキル及び疎水性アルコキシ基、アリール及びアリール-アルキル基、及びそれらの混合物から選択したモノマーよりなる少なくとも1種の疎水性側鎖との組合せを有する解膠ポリマーを含む液体洗剤組成物であって、但し、同組成物が3~12重量%のアルキルベンゼンスルホン酸カリウム、2~8重量%の脂肪酸カリウム石ケン、0.5~5重量%の非イオン性表面活性剤及び1~25重量%のトリポリリン酸ナトリウム及び/又はピロリン酸四カリウムからなり、前記スルホン酸塩対前記石ケンの重量比が1:2~6:1であり、前記スルホン酸塩対前記非イオン性表面活性剤の重量比が3:5~25:1であり、前記スルホン酸塩、石ケン及び非イオン性表面活性剤の総量が7.5~20重量%であり、解膠ポリマーが0.1~2重量%の、ビニルメチルエーテル、エチレン又はスチレンと無水マレイン酸との部分的にエステル化した中和コポリマーのみからなる場合を除く前記液体洗剤組成物。

【請求項5】ポリマーが一般式(I)



〔式中、

zは1であり；(x+y):zは4:1~1,000:1であり；各モノマー単位の順序はランダムであり得；yは0から最大でxの値と等しく；nは少なくとも1であり；

R<sup>1</sup>は-CO-O-、-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-CO-NH-を表わすか又は存在せず；

R<sup>2</sup>は1~50個の独立して選択したアルキレンオキシ基を表わすか又は存在せず、但し、R<sup>3</sup>が存在せずR<sup>4</sup>が水素を表わす又は炭素原子を4個以下含有するときには、R<sup>2</sup>は炭素原子を少なくとも3個有するアルキレンオキシ基を含有せねばならず；

R<sup>3</sup>はフェニレン結合を表わすか又は存在せず；

5

$R^4$ は水素又はC<sub>1</sub>~24アルキル又はC<sub>2</sub>~24アルケニル基を表わすが、但し、

a)  $R^1$ が $-\text{O}-\text{CO}-$ のときには、 $R^2$ 及び $R^3$ は存在せず、 $R^4$ は炭素原子を少なくとも5個含有しなければならず；

b)  $R^2$ が存在しないときには、 $R^4$ は水素ではなく、 $R^3$ が存在しないときには $R^4$ は炭素原子を少なくとも5個含\*

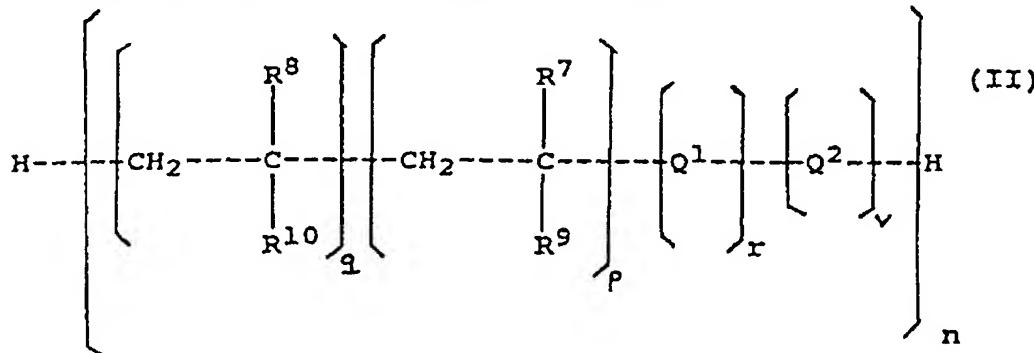
6

\*有しなければならず；

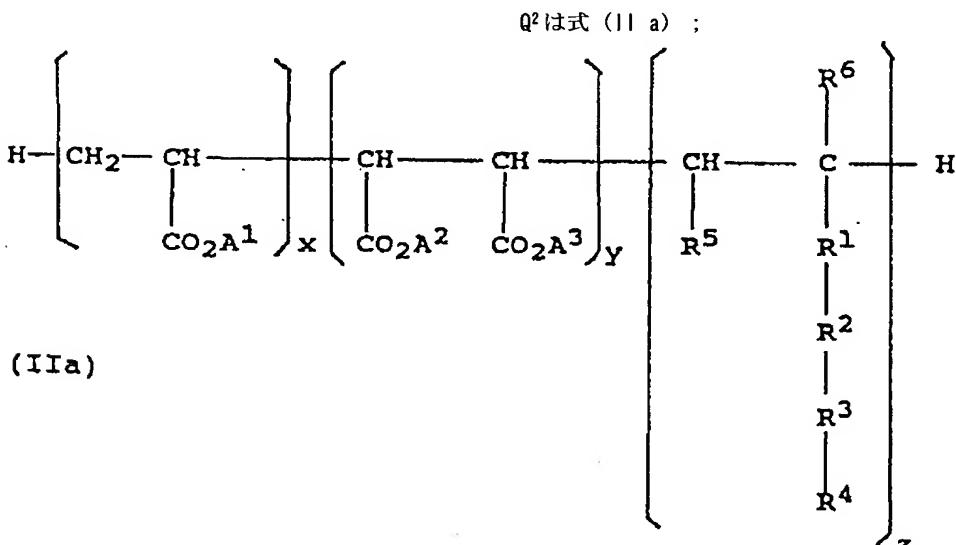
$R^5$ は水素又は式 $-\text{COOA}^4$ の基を表わし；

$R^6$ は水素又はC<sub>1</sub>~4アルキルを表わし；そして $A^1, A^2, A^3$ 及び $A^4$ は独立して水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム及びアミン塩基並びにC<sub>1</sub>~4から選択する】

又は一般式 (II)



[式中、



[式中、z及び $R^1 \sim ^6$ は式 (I) と同義であり； $A^1 \sim ^4$ は式 (I) と同義又は $(C_2H_4O)_tH$  ( $t$ は1~5の数) であり、各モノマー単位の順序はランダムであり得る]

の分子であり；

$Q^1$ は多官能性モノマーで、ポリマーの分枝を可能とし、このときポリマーが任意の方向、任意の順序で $Q^1$ に結合して分枝ポリマーを形成し得；

n及びzは上記と同義であり；v=1であり、 $(x+y+$

$p+q+r)$  : zは4:1~1,000:1であり、各モノマー単位の順序はランダムであり得；

$R^7$ 及び $R^8$ は $-\text{CH}_3$ 又は $-\text{H}$ を表わし；

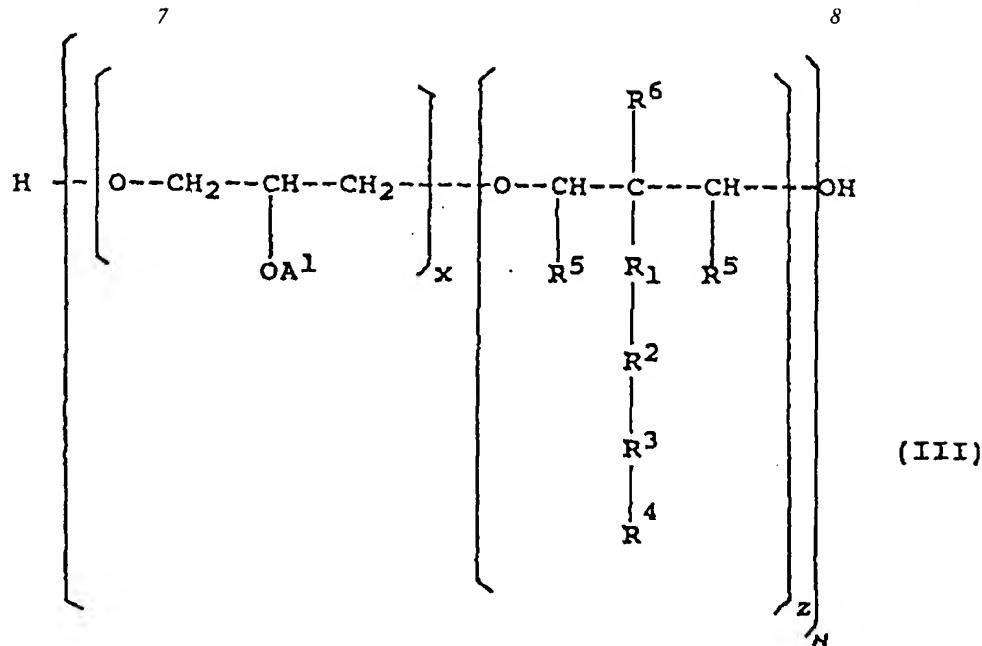
$R^9$ 及び $R^{10}$ は $-\text{SO}_3\text{Na}$ ；

$-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OSO}_3\text{Na}$ ；

$-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{SO}_3\text{Na}$ ；

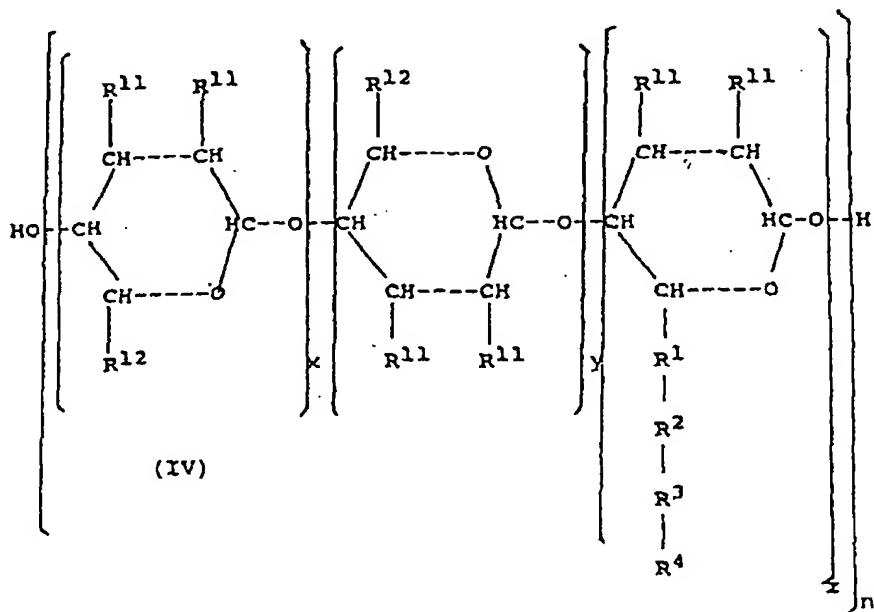
$-\text{CO}-\text{NH}_2, -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3, -\text{OH}$ から独立して選択した基である】を有する請求項1~4のいずれかの組成物。

【請求項6】ポリマーが式(II)：



[式中、  
 $x$ は4~1,000であり、 $n$ 、 $z$ 及び $R^1$ ~ $R^6$ は式Iと同義で  
 あり、各モノマー単位の順序はランダムであり得、  
 $A^1$ は式Iと同義、又は $-CO-CH_2-C(OH)-CO_2A^1-CH-$ ＊

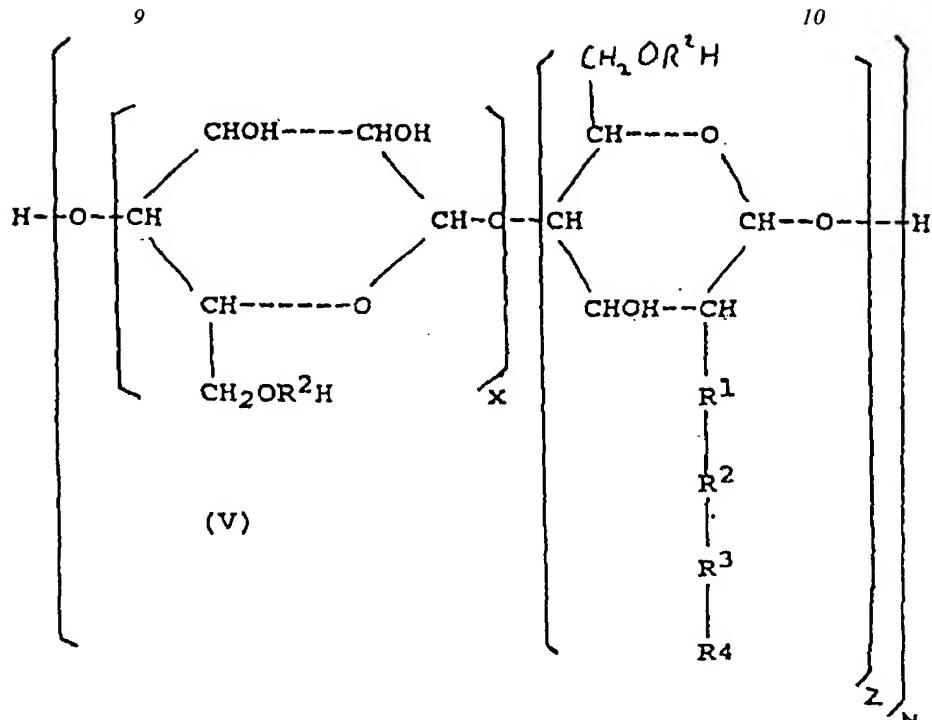
20\*<sub>2</sub>- $CO_2A^1$ 又は式(III)の他の分子が結合する分枝点で  
 あり得る]である請求項1~4のいずれかの組成物。  
 【請求項7】ポリマーが式(IV)：



[式中、  
 $z$ 、 $n$ 及び $A^1$ は式Iについて上記したものと  
 同義であり； $(x+y):z$ は4:1~1,000:1であり、各モ  
 ノマーの順序はランダムであってもよく；  
 $R^1$ は式Iについて上記したものと同義である、  
 又は、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-O-CO-$ 、  
 $-NH-CO-$ であり得；

$R^2$ ~ $R^4$ は式Iと同義であり；  
 $R^{11}$ は $-OH$ 、 $-NH-CO-CH_3$ 又は  
 $-OSO_3A^1$ を表わし；  
 $R^{12}$ は $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 、  
 $-CH_2OSO_3A^1$ 、 $-COOA^1$ 、  
 $-CH_2-OCH_3$ を表わす]

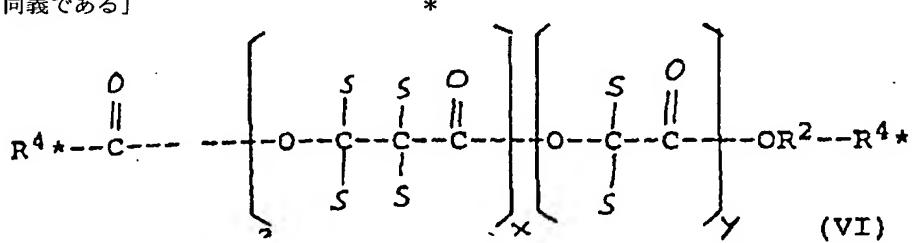
50 又は、式(V)：



[式中、  
z, n 及び  $R^1 \sim ^6$  は式 I について上記したものと同義で  
あり; x は式 III と同義である]

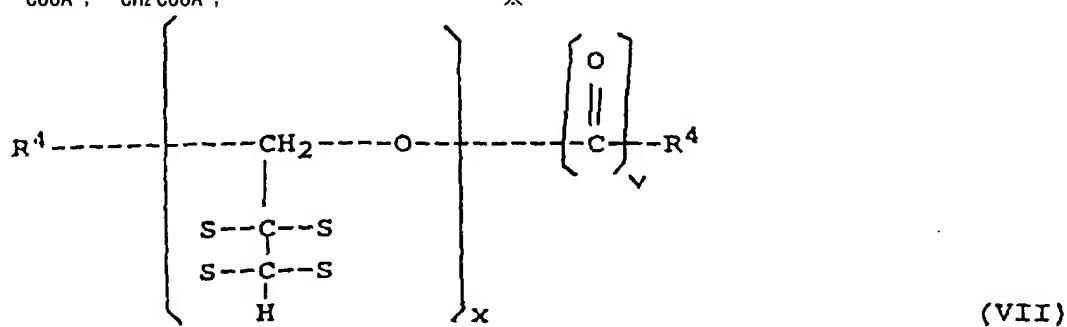
\*である請求項 1～4 のいずれかの組成物。

【請求項 8】 ポリマーが式VI:



[式中、  
 $z$  を  $\mathbb{R}^4$  基の総和であるとしたときに、比  $(x + y) : z$  が  
 $4:1 \sim 1,000:1$  であり；  
 $\mathbb{R}^4$  \* が  $\mathbb{R}^4$  又は  $-H$  であり；  
 $\mathbb{R}^2$  及び  $\mathbb{R}^4$  は式 I について上記したものと同義であり、；  
 $S$  は  $-H$ 、 $-COOA^1$ 、 $-CH_2COOA^1$ 。

※ $-\text{CH}(\text{COOA}^1)_2$ ,  
 $(\text{CH}_2\text{COOA}^1)_2$  Hから選択し、 $\text{A}^1$ は式 I と同義又は $\text{R}^4$ であり；  
 但し、少なくとも 1 つの $\text{R}^4$ 基が側鎖として存在する]  
 又は式 (VII) :



[式中、  
x, z, S及び $R^4$ は式VIについて上記したものと同義であ  
り、

50 そして少なくとも 1 つの  $R^4$  基が側鎖として存在し;  $v$  は 0 又は 1 である] を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかの組成物。

11

【請求項9】ポリマーが、ポリアクリレート標準物質を使用するゲル浸透クロマトグラフィーで測定して500～500,000の平均分子量を有する請求項1から8のいずれかの組成物。

【請求項10】解膠ポリマーの総量が組成物全体の0.01～5重量%である請求項1から9のいずれかの組成物。

【請求項11】解膠ポリマーの固有粘度が0.1以下(25℃、100mlのメチルエチルケトン中に1g)である請求項1～10のいずれかの組成物。

【請求項12】組成物のpHが11以下である請求項1から11のいずれかの組成物。

【請求項13】懸濁液中に固体粒子を含有する請求項1から12のいずれかの組成物。

【請求項14】製造後90日間、25℃で保存した後に生じる可視の相分離が0.1容量%以下である請求項1から13のいずれかの組成物。

【請求項15】少なくとも30重量%の洗剤活性物質を含有する請求項1から14のいずれかの組成物。

【請求項16】剪断速度 $21\text{s}^{-1}$ での粘度が1Pas以下である請求項1から15のいずれかの組成物。

【請求項17】45重量%以下の水を含んでいる請求項1から16のいずれかの組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明は、十分な洗剤活性物質と、適宜、連続した水相中に分散したラメラ小滴の構造となるのに十分溶解した電解質とを含有する水性の液体洗剤組成物に係る。

ラメラ小滴(lamellar droplet)は、特に、例えば、H. A. Barnes、「Detergents」第2章、K. Walters(編)、「Rheometry: Industrial Applications」、J. Wiley & Sons, Letchworth 1980などの種々の参考文献から公知の特定の種類の表面活性剤構造である。

このようなラメラ分散物は消費者に好まれる流動性及び／又は不透明な外観といった特性を付与するために使用されている。又、多くのものは洗剤ビルダー又は研磨粒子のような粒状の固体を懸濁させることができる。懸濁した固体を含有しないこのような明確な構造を持つ液体の例は米国特許第4244840号明細書に示されており、一方、固体粒子が懸濁しているものの例はEP-A-160342;EP-A-38101;EP-A-104452及び前述の米国特許4244840号明細書にも開示されている。他のものは、欧州特許EP-A-151884号明細書に開示されており、そこではラメラ小滴は「球類(spherulites)」と呼ばれている。液体洗剤中のラメラ小滴の存在は、例えば光学的手法、種々のレオメトリー測定、X線又は中性子回折及び電子顕微鏡のような当業者に公知の方法で検出しうる。

小滴は、同心二層の表面活性剤分子のたまねぎ様の形状からなり、その間には水又は電解質溶液(水相)が閉じ込められている。このような小滴がぎゅうぎゅう詰めになっている系では、有用な流動特性と物理特性及び固体懸濁特性とが非常に望ましい形に組合されている。

12

生成物の粘度及び安定性は、小滴が含有している液の容積分率に存在する。一般的に、分散したラメラ相(小滴)の容積分率が高くなる程、安定性は良好になる。しかしながら、容積分率が高くなると粘度も上昇し、限度内で流れえない生成物となりうる。これが到達すべき中間点となる容積分率が約0.6以上のときには、小滴は調度触れ合っている(空間を充填している)。このことにより、許容しうる粘度(すなわち、 $21\text{s}^{-1}$ の剪断速度で、2.5Pas以下、好ましくは1Pas以下)と相応な安定性とが得られる。この容積分率により有用な固体懸濁特性も得られる。連続相の伝導度と比べる伝導度測定が容積分率を測定する有用な方法を提供することが知られている。

第1図は公知の典型的な組成物：

	重量%
表面活性剤*	20
ギ酸ナトリウム	5又は7.5
クエン酸ナトリウム二水塩	10
Borax	3.5
20 Tinopal CBS-X	0.1
香 料	0.15
水	残 部

\* NaDoBs/LES/Neodol 23-6.5。

原料の処方については実施例の第3表参照。

について、ラメラ相の容積分率に対する粘度の予備実験(pilot)を示している。

不安定の開始に対応する0.7の低い容積分率と各々1Pas又は2Pasの粘度に対応する0.83又は0.9の高い容積分率に開まれた窓のような穴があることが判るであろう。これは唯一のこのようないくつかの予備実験であり、多くの場合に低い方の容積分率は0.6又はそれよりやや低いことがありえよう。

ラメラ小滴の容積分率は、一方では安定性と粘度との間の複雑な因子であり、他方では小滴の凝結の程度である。所与の容積分率でラメラ小滴間での凝結(flocculation)が起ると、液体中に網目構造が形成されるために対応の生成物の粘度は上昇する。凝結によりラメラ小滴が変形し、その詰り具合がより効率的になるため、凝結が不安定性も引き起こすかもしれない。従って、空間充填機構による安定化にはより多くのラメラ小滴が必要となり、それにより再度、粘度が更に上昇するであろう。表面活性剤濃度を上昇させると小滴の容積分率が増加する。そして、所与の表面活性剤濃度(及び任意の異なる表面活性剤成分間での固定した比率)で電解質濃度のある限界値が交差するときにラメラ小滴が凝結する。このように、実際には、上記の作用は、許容しうる生成物を有しながら含有しうる表面活性剤及び電解質の量には限界があることを意味している。原則的には、洗浄性(洗浄性能)を上昇させるためにはより高い表面活性剤濃度が必要となる。高い電解質濃度を使用しても良好な

13

洗浄性が得られ、時にはビルダーとしてのような第2の利点も求められる。

ここで、我々は親水性の主鎖と1つ以上の疎水性側鎖とからなる解膠ポリマー (deflocculation polymer) を含有させることにより、容積分率に対する安定性及び／又は粘度の依存性に好ましい影響を与えることを発見した。

解膠ポリマーは、所望に応じより多量の表面活性剤及び／又は電解質を含有させることができ、あるいは安定で粘度の低い生成物が必要であることと適合するであろう。又、(所望であれば) これまでラメラ分散物の安定性がそれに対して非常に不安定であったある種の他の成分をより多く含有させることもできる。これらの詳細は本明細書以下に示す。

本発明により、ラメラ相の容積分率が0.5, 0.6又はそれ以上であるが、これまで不可能であった成分の組合せ又は濃度を有する安定で注ぎ出すことのできる処方が得られる。

次の方法でラメラ小滴相の容積分率を測定しうる。組成物を40,000Gで12時間遠心分離し透明な(連続水)層、不透明な活性物質の多い(ラメラ)層及び(固体が懸濁しているれば)固体粒子層を分離する。連続水層、ラメラ層及び遠心前の全組成物の伝導度を測定する。これから、American Physics 24, 636 (1935) に開示されているBruggemanの式を使ってラメラ相の容積分率を計算する。この式を使用するときには、全組成物の伝導度は、存在する全ての懸濁固体による伝導度の阻害について補正しなければならない。必要な補正の程度は、モデル系の伝導度を測定することにより決定できる。モデル系は表面活性剤を含まない全組成の処方を有している。連続的に攪拌して(固体を分散させた)ときと休止期(従つて固体が沈澱しているとき)のモデル系の伝導度の差が実際の組成物中での懸濁固体の作用を示している。又、実際の組成物を緩和に遠心分離し(2,000G、1時間)て、固体を除去することもできる。上層の伝導度は懸濁した基本物質(固体を有しておらず、分散したラメラ相を有する水性連続相)のものである。

40,000Gでの遠心分離で連続相を分離することが出来ないときには、前記モデル系の休止期の伝導度が連続水相の伝導度として利用しうることを示すべきであろう。ラメラ相の伝導度については、0.8の値を使用でき、これはほとんどの系に典型的なものである。どんな場合でも、式に対するこのことの影響はしばしば無視しうるものである。

好ましくは、水性連続相の粘度は25mPas未満、もっとも好ましくは15mPas未満、特に10mPas未満である。これらの粘度は例えばOstwald粘度計のような毛細管粘度計を使用して測定する。

時には、本発明組成物は固体懸濁特性(すなわち、固体粒子を懸濁しうる特性)を有しているのが好ましい。従

14

って、多くの好適実施例では懸濁した固体が存在する。しかしながら、本発明組成物が固体懸濁特性を有していないことが好ましいこともありえ、これも実施例中に説明している。

実際の用語では、すなわち生成物の特性を決定すると、ポリマーについての「解膠」という用語は、ポリマーを含まない同等の組成物が顕著により高い粘度を有している及び／又は不安定になることを意味している。粘度を上昇させ、そしてしかも組成物の安定性を強化しないポリマーを含むことを意図するものではない。単に希釈により、すなわち連続相の容量に加えることによってのみ粘度を低下させるポリマーを含むことも意図していない。我々の欧州特許出願EP301883に開示されているように、ラメラ小滴の容積分率を減少(縮小)させることによってのみ粘度を低下させるそれらのポリマーも含まない。このように、本発明の範囲内では粘度を低下させるその系に比較的高濃度の解膠ポリマーを使用できるにもかかわらず、約0.01~1.0重量%まで低い典型的な濃度で、21s<sup>-1</sup>での粘度を2のオーダーの強度まで減少させることができる。

本発明の特に好ましい実施態様では、どんな解膠ポリマーをも含まない同等の組成物と比して、保存に際しての相分離は少なく粘度は低い。

どんな特定の説明又は理論とも関係することなく、本出願者らは、次の機構でポリマーがその組成物に対して作用を及ぼすと仮定した。疎水性の側鎖は小滴の外側の二相にのみ取り込まれることができ、小滴の外側上に親水性の主鎖が残り、そして更にポリマーが小滴のより内部にも取り込まれうる。

疎水性側鎖が小滴の外側の二相にのみ取り込まれるときには、これは小滴間と小滴間の力の相互作用をなくす作用を有し、すなわち、特定の小滴内の隣接した個々の表面活性剤分子間の力と隣接した小滴内の表面活性剤分子間の力との差が、隣接した小滴間の力を減少するという点でより大きくなろう。一般的に、このことから凝結の減少により安定性が上昇し及び、小滴間の力がより小さくなることにより隣接した小滴の間の距離がより大きくなり粘度が低下することになろう。

ポリマーが小滴のより深い内部に取り込まれると、又、凝結が少なくなりその結果安定性が上昇する。小滴内のこれらのポリマーの粘度に対する作用は2つの反する作用に支配されている。第一番目は、解膠ポリマーの存在により隣接する小滴間の力が減少して小滴間の距離が増し、一般に系の粘度が低下する。第二に、小滴中にポリマーが存在すると、小滴内の層間の力も同様に減少し、このことから一般的に水層の厚さが増加し、小滴のラメラ容量が増加し、そして粘度が上昇する。これらの2つの相反する作用の正味の作用により生成物の粘度が低下又は上昇しうる。

水性の明確な構造を持つ液体洗剤に関する特許明細書

15

では、固定した温度で予め決めた期間保存した間に認められた容量分離として組成物の安定性を定義することが慣用となっている。実際、これは実地に観察されるものを過度に単純化した定義でありうる。従って、ここでより詳細に記述するのが適当である。

ラメラ小滴の分散物では、ラメラ相の容積分率が0.6未満で、小滴が凝結しているときには、不安定性は不可避であり、比較的短時間で起る全体的な相分離として観察される。容積分率が0.6未満であるが小滴が凝結していないときには、組成物は安定でも不安定でもありうる。不安定なときには、凝結している場合よりもゆっくりとした速度で相分離が起り、相分離の程度も低い。

ラメラ相の容積分率が0.6未満のときには、小滴が凝結していてもしないなくても、慣用の方法で安定性を定義することができる。本発明の内容では、これらの系の安定性は、多くの製造及び小売り要件と相容しうる最大の分離とを定義しうる。すなわち、「安定」な組成物では、製造後21日間25°Cで保存したときに、2つ以上の分離した層が出現することにより明らかな相分離をわずか2容量%しか生じないであろう。

ラメラ相の容積分率が0.6以上の組成物の場合には、この定義は常に容易に利用できるのではない。本発明の場合には、滴が凝結しているかどうかによってこのような系は安定又は不安定でありうる。不安定な、すなわち凝結しているものについては、相分離の程度は比較的小さく、例えば、容積分率のより低い不安定な非凝結系についてのものと同様でありうる。しかしながら、この場合、相分離は連続相の全く異なる層の出現によっては明示されないことがあり、生成物全体に亘る「ひび」として分散して表われる。これらのひびの出現及びそれらが含んでいる物質量を非常に高精度で測定することはほとんど不可能である。しかしながら、当業者は、分散した分離が全組成物の2容量%以上存在すれば容易に可視的に同定できるであろうから、不安定性を確認することができるであろう。従って、正式には、「安定」の上記定義は、相分離が分離した層として出現しなければならないという要件は無視して、これらの状況にも適用しうる。

本発明の特に好ましい実施態様では、製造後90日間25°Cで保存した後の可視の相分離は0.1容量%未満である。

不安定な液体の粘度を測定するには困難なこともあることも理解しなければならない。

ラメラ相の容積分率が0.6未満であり、系が解離しているとき、又は容積分率が0.6以上であり系が凝結しているときには、相分離は比較的ゆっくりと起り、通常、極めて容易に意味のある粘度が測定される。本発明の全ての組成物について、 $21\text{s}^{-1}$ の剪断速度での粘度は通常2.5 Pas以下であるのが好ましく、わずか1.0Pasであるのが最も好ましく、特に750mPas以下である。

ラメラ相の容積分率が0.6未満であり、小滴が凝結して

16

いるときには、急速な相分離が起り、粘度の正確な測定を難しくすることがしばしばある。しかしながら、大体ではあるが、本発明組成物中の解離ポリマーの作用を示すには十分な値が通常得られる。下記に例示した組成物でこの困難さが生じておる、それを示す。

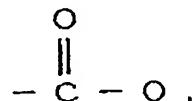
本発明組成物は単一の又は混合した解離ポリマー型を含有しうる。実際には、ほとんど全てのポリマーサンプルが種々の構造及び分子量並びにしばしば不純物を有しているであろうから、「ポリマー型」という用語を使用している。従って、本明細書中に記載されている解離ポリマーのいずれの構造も上記の解離の目的に有効であると信じられているポリマーに関係している。実際には、解離ポリマー量全部で所望の解離作用を示すに十分なものであれば、これらの有効なポリマーがポリマーサンプルの一部のみを構成していてもよい。更に、各々のポリマー型について本明細書に記載されている構造はどれも主な種類の解離ポリマーの構造に関係し、明記した分子量はポリマー混合物中の解離ポリマーの重量平均分子量である。

20 一般に、ポリマーの親水性主鎖は、1つ以上の型の比較的親水性のモノマー単位を含有している糸状、分枝状又はやや架橋結合した分子組成物である。好ましくは、親水性モノマーは水に溶解したときに少なくも1重量%の溶液を形成するに十分に水溶性である。親水性の主鎖の構造についての唯一の限定は、ポリマーが活性構造を有する水性の液体洗剤組成物に取り込むに適したものでなければならぬこと及び主鎖のモノマー成分から作られた親水性主鎖に対応するポリマーが比較的水溶性であり、室温及びpH3.0~12.5での水に対する溶解度が好ましくは1g/lより大きく、より好ましくは5g/lより大きく、最も好ましくは10g/lより大きいことである。

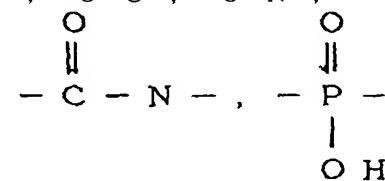
30 親水性の主鎖は、好ましくは主として糸状であり；より好ましくは、主鎖の中心的な鎖が主鎖の少なくとも50重量%、より好ましくは重量75%より多く、最も好ましくは90重量%より大きい。

親水性の主鎖はモノマー単位を含み、これはポリマーの製造に使用しうる種々の単位から選択できる。次の型の結合：

—O—,



—C—C—, —C—O—, —C—N—,



が好ましいが、任意可能な化学結合でポリマーは結合し  
うる。モノマー単位の型の例としては次のものがある；

(i) 不飽和のC<sub>1</sub>～6酸、エーテル、アルコール、  
アルデヒド、ケトン又はエステル。好ましくは、これらの  
モノマー単位はモノ不飽和である。好適なモノマーの  
例は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロト  
ン酸、イタコン酸、アコニット酸、シトラコン酸、ビニ  
ルーメチルエーテル、ビニスルホネート、酢酸ビニルを  
加水分解して得たビニルアルコール、アクロレイン、ア  
リルアルコール及びビニル酢酸である。

(ii) 不飽和環状単位又はモノマー間結合を形成し  
うる他の基を含む環状単位。これらのモノマーを結合する  
ときには、モノマーの環構造はそのままであっても、環  
構造が破壊されて主鎖構造を形成してもよい。環状モノ  
マー単位の例は糖単位例えは糖類及びグリコシド；アル  
コキシ単位例えは酸化エチレン及び酸化ヒドロキシプロ  
ピレン；及び無水マレイン酸がある。

(iii) 他の単位、例えはグリセロール又は他の飽和  
ポリアルコール。

上記のモノマー単位の各々をアミノ、アミン、アミド、  
スルホネート、サルフェート、ホスホネート、ホスフェ  
ート、ヒドロキシ、カルボキシ及びオキシド基で置換して  
てもよい。

ポリマーの親水性主鎖は1つ又は2つのモノマー型から  
なるのが好ましいが、1つの親水性主鎖に3つ以上の異  
なるモノマー型を使用することもできる。好ましい親水  
性主鎖の例は、アクリル酸のホモポリマー、アクリル酸  
とマレイン酸のコポリマー、ポリ2-ヒドロキシエチル  
アクリレート、多糖類、セルロースエーテル、ポリグリ  
セロール、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール  
／ポリビニルエーテルコポリマー、ポリビニルスルホン  
酸ナトリウム、ポリ2-スルファトエチルメタクリレ  
ート、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホネート及  
びアクリル酸とトリメチルプロパントリアクリレートの  
コポリマーである。

親水性ポリマー主鎖の全体的な溶解度が上記の溶解度に  
対する要件を満たすものであれば、親水性主鎖は適宜少  
量の比較的疎水性の単位、例えは水に対する溶解度が1g  
／ℓ未満のポリマー由來のものを含有してもよい。比較  
的水に不溶性のポリマーの例にはポリ酢酸ビニル、ポリ  
メチルメタクリレート、ポリエチレンアクリレート、ポ  
リエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酸化  
ブチレン及びポリヒドロキシプロピルアセテートがあ  
る。

疎水性側鎖は、疎水性モノマーとポリマーの主鎖を形成  
する親水性モノマーとを共重合させることによりポリマ  
ー内に取り込まれたモノマー単位の部分であるのが好ま  
しい。この用途のための疎水性側鎖は、結合から単離し  
たときに比較的水に不溶性であるものを含んでいると好  
ましい、すなわち、室温及びpH3.0～12.5で、好ましく1

g/ℓ未満、より好ましくは0.5g/ℓ未満、最も好ましく  
は0.1g/ℓ未満の疎水性モノマーが水に溶解する。

好ましくは、疎水性部分は、シロキサン、例えは炭素原  
子を5～24個、好ましくは6～18個、最も好ましくは8  
～16個有する飽和及び不飽和アルキル鎖から選択し、アル  
コキシレン又はポリアルコキシレン結合、例え1～50個のアル  
コキシレン基を有するポリエトキシ、ポリプロ  
ポキシ又はブチルオキシ（又はそれらの混合物）結合  
を介して親水性主鎖に適宜結合している。又、疎水性側  
鎖は、アルキル基又はアルケニル基のないときには、比  
較的疎水性のアルコキシ基、例えは酸化ブチレン及び／  
又は酸化プロピレンから成ることができる。ある形で  
は、側鎖は本質的に非イオン表面活性剤の特性を有して  
いよう。

これに関連して、英國特許GB1506427 A及びGB1589971 A  
明細書が、非イオン性の表面側鎖で部分的にエステル化  
したカルボキシレートポリマーを含む水性組成物を開示  
していることを示すことができる。これらの参考文献に  
よる組成物は、そのため、本発明の範囲から請求を放棄  
する。そこに記載されている特定ポリマー（全組成物中  
0.1～2重量%で存在する、マレイン酸とビニルメチル  
エーテル、エチレン又はスチレンとの部分的にエステル化  
した中和コポリマー）は製造が難しいだけではなく、  
安定性を得るために不可欠な5つの別々な成分の非常に  
狭い濃度範囲でのみ作用することが判明した。この特  
定の生成物は非常にアルカリ性である（pH12.5）。対照  
的に、本発明は、広範囲の洗剤用ラメラ小滴水性分散物  
に使用しうる広い種類の容易に製造しうるポリマーを提  
供する。

従って、本発明の1つの面では、水性連続相中のラメラ  
小滴分散物からなる液体洗剤組成物であって、pHは12.5  
以下であり、製造後21日間25℃で保存したときの相分離  
がわずか2容量%であり、更に、親水性の主鎖と少なく  
とも1つの疎水性側鎖とを有する解膠ポリマーを含んで  
いる液体洗剤組成物を提供する。

しかしながら、本発明組成物のpHは11以下であることが  
好ましく、10以下が最も好ましい。

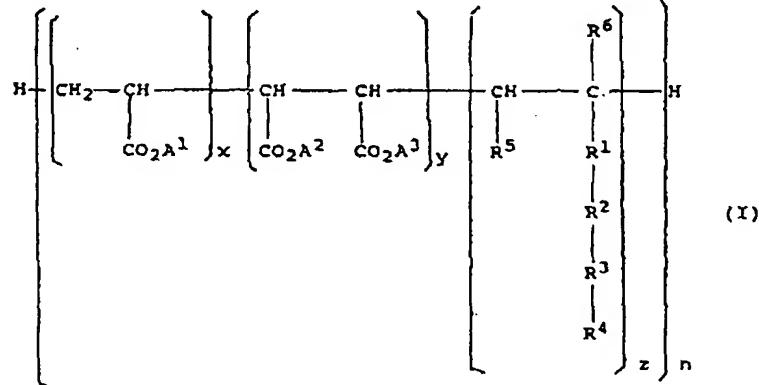
米国特許第3235505号、第3328309号及び第3457176号明  
細書はエマルジョンの安定剤として比較的親水性の主鎖  
と比較的疎水性の側鎖を有するポリマーを使用すること  
を記している。しかしながら、これらの生成物は前述の  
安定性の定義によると不安定である。

本発明のもう1つの面は、製造後21日間25℃で保存した  
ときの相分離がわずか2容量%であり、水性連続相中の  
ラメラ小滴分散物からなり、更に親水性の主鎖と少なく  
とも1つの疎水性側鎖とを有する解膠ポリマーを含有す  
る液体洗剤組成物であって、組成物が3～12重量%のアル  
キルベンゼンスルホン酸カリウム、2～8重量%の脂肪  
酸カリウム石ケン、0.5～5重量%の非イオン表面活性  
剤及び1～25重量%のトリポリリン酸ナトリウム及び／

又はピロリン酸四カリウムからなり、前記スルホン酸塩対前記石ケンの重量比が1:2~6:1であり、前記スルホン酸塩対前記非イオン性表面活性剤の重量比が3:5~25:1であり、前記スルホン酸塩、石ケン及び非イオン性表面活性剤の全量が7.5~20重量%であれば、デカップリングポリマー (decoupling polymer) はビニルメチルエーテル、エチレン又はスチレンと無水マレイン酸との部分的にエステル化した中和コポリマー0.1~2重量%のみからなるのではない液体洗浄組成物を提供する。

好ましくは、解膠ポリマーの固有粘度は、GB1506427 A 及びGB1589971 Aに開示されたもの、すなわち、25°C、100mlのメチルエチルケトン中1gとして測定して0.1より低い。固有粘度とは、剪断速度とは関係しない無次元の粘度に関する特性であり、ポリマー科学の分野ではよく知られている。

親水性の主鎖と疎水性の側鎖を有するいくつかのポリマーは、例えば欧州特許出願EP-A-244006から、濃厚な等方性水性液体洗剤として知られている。しかし、このような文献中には、この一般的な型のポリマーが (異方 \* 10



[式中、

z は 1 であり； (x + y) : z は 4:1~1,000:1、好ましくは 6:1~250:1 であり；各モノマー単位の順序はランダムであり得；y は好ましくは 0 から最大で x の値と等しく；n は少なくとも 1 であり；

R<sup>1</sup> は -CO-O-、-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-CO-NH- を表わすか又は存在せず；

R<sup>2</sup> は 1~50 個の独立して選択したアルキレンオキシ基、好ましくは酸化エチレン又は酸化プロピレン基を表わすか又は存在せず、但し、R<sup>3</sup> が存在せず R<sup>4</sup> が水素を表わすか又は炭素原子を 4 個以下含有するときには R<sup>2</sup> は炭素原子を少なくとも 3 個有するアルキレンオキシ基を含有せねばならず；

R<sup>3</sup> はフェニレン結合を表わすか又は存在せず；

\* 性の) ラメラ小滴分散物中で安定化剤及び/又は粘度低下剤として使用しうることは示唆されていない。

本発明組成物中では、ポリマーの主鎖が陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、双性イオン性及び両性イオン性の性質の解膠ポリマーを使用できる。多分、ポリマーの主鎖は一般的に表面活性剤の構造に対応する構造を有しており、主鎖がこのような構造を有しているかどうかにかかわらず、側鎖も一般的に陰イオン性、陽イオン性、双性イオン性又は両性イオン性の表面活性剤に対応する構造を有している。唯一の限定事項は、ポリマー主鎖と比べて側鎖が疎水性特性を有していないなければならないことである。しかしながら、全体的なポリマー型からの選択は組成物中の表面活性剤によって通常は限定されよう。例えば、陰イオン表面活性剤と共に陽イオン表面活性剤の構造の特徴を持つものを使用するのは好ましくないであろう。その逆も又同様である。

本発明組成物に使用するための一つの好ましい種類のポリマーは一般式 (I) のものからなる。

R<sup>4</sup> は水素又は C<sub>1~24</sub> アルキル又は C<sub>2~24</sub> アルケニル基を表わすが、但し、

- a) R<sup>1</sup> が -O-CO- のときには、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は存在せず、R<sup>4</sup> は炭素原子を少なくとも 5 個含有しなければならず；
- b) R<sup>2</sup> が存在しないときには、R<sup>4</sup> は水素ではなく、R<sup>3</sup> が存在しないときには R<sup>4</sup> は炭素原子を少なくとも 5 個含有しなければならず；

R<sup>5</sup> は水素又は式 -COOA<sup>4</sup> の基を表わし；

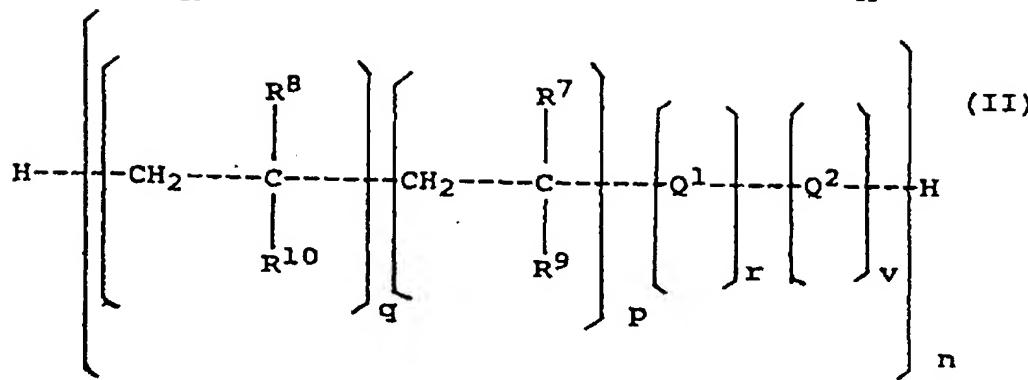
R<sup>6</sup> は水素又は C<sub>1~4</sub> アルキルを表わし；そして

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> 及び A<sup>4</sup> は独立して水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム及びアミン塩基並びに C<sub>1~4</sub> から選択する]。

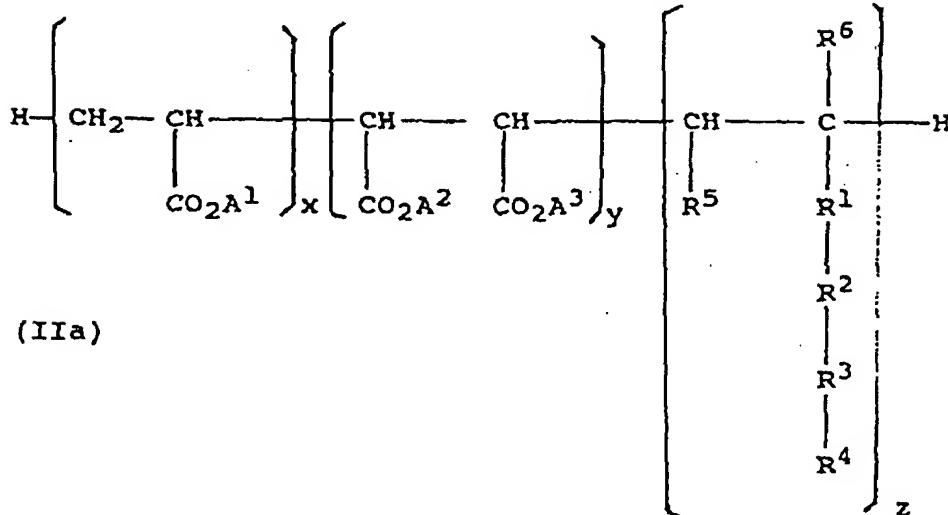
本発明組成物に使用するためのもう 1 つのポリマーは一般式 (II) のものからなる：

21

22



[式中、

Q<sup>2</sup>は式 (II a) :

[式中、z 及び R<sup>1</sup> ~ <sup>6</sup> は式 (I) と同義であり; A<sup>1</sup> ~ <sup>4</sup> は式 (I) 同義又は (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>t</sub>H (t は 1 ~ 50) であり、各モノマー単位の順序はランダムであり得る] の分子であり；

Q<sup>1</sup> は多官能性モノマーであり、ポリマーの分枝を可能とし得るものであり、ここにポリマーのモノマーが任意の方向、任意の順序で Q<sup>1</sup> に結合して分枝ポリマーを形成し得 Q<sup>1</sup> は好ましくはトリメチルプロパンтриакриレート (TMPTA)、メチレンビスアクリルアミド又はジビニルグリコールであり；

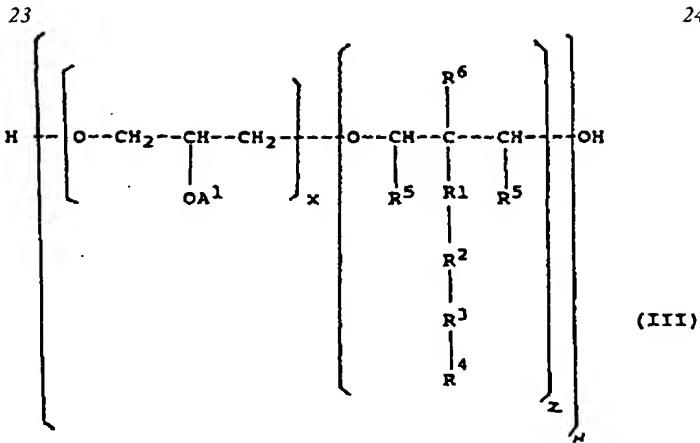
n 及び z は上記と同義であり; v = 1 であり、(x + y + p + q + r) : z は 4:1 ~ 1,000:1、好ましくは 6:1 ~ 250:1

30 であり、各モノマー単位の順序はランダムであり得；そして、好ましくは p と r が 0 であるか又は r が 0 であり；

R<sup>7</sup> 及び R<sup>8</sup> は -CH<sub>3</sub> 又は -H を表わし；

R<sub>9</sub> 及び R<sup>10</sup> はアミノ、アミン、アミド、スルホネート、サルフェート、ホスホネート、ホスフェート、ヒドロキシ、カルボキシ及びオキシド基のような置換基であり、SO<sub>3</sub>Na、-CO-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OSO<sub>3</sub>Na、-CO-O-NH-C(H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na、-CO-NH<sub>2</sub>、-O-CO-CH<sub>3</sub>、-OH から選択するのが好ましい]。

40 本発明組成物に使用するための第三の種類のポリマーは式 (III) のものからなる：



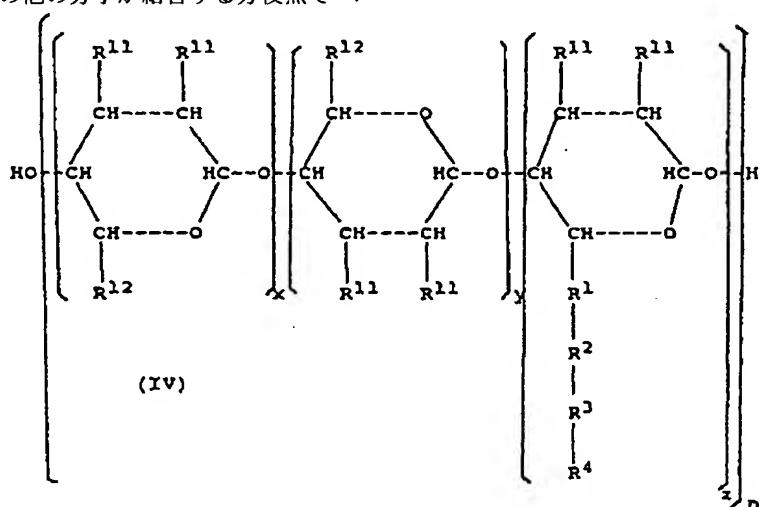
[式中、

$x$  は 4~1,000、好ましくは 6~250 であり、 $n$ 、 $z$  及び  $R$   
 $^1$ ~ $^6$  は式 I と同義であり、各モノマー単位の順序はランダムであり得；  
 $A^1$  は式 I と同義、又は  $-CO-CH_2-C(OH)-CO_2A^1-CH_2-CO_2A^1$  又は式 (III) の他の分子が結合する分枝点で \*

\*あり得る】。

この式の分子の例は疎水性に修飾したポリグリセロールエステル又は疎水性に修飾したポリグリセロールと無水クエン酸の縮合ポリマーである。

他の好適物質は式 (V) を有している：



[式中、

$z$ 、 $n$  及び  $A^1$  は式 I について上記したものと同義であり；  
 $(x+y) : z$  は 4:1~1,000:1、好ましくは 6:1~250:1 であり、各モノマーの順序はランダムであってもよく；  
 $R^1$  は式 I について上記したものと同義である、又は、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-O-CO-$ 、 $-NH-CO-$  であり得；  
 $R^2$ ~ $^4$  は式 I と同義であり；

$R^{11}$  は  $-OH$ 、 $-NH-CO-CH_3$ 、 $-OSO_3A^1$  又は  $-SO_3A^2$  を表わ

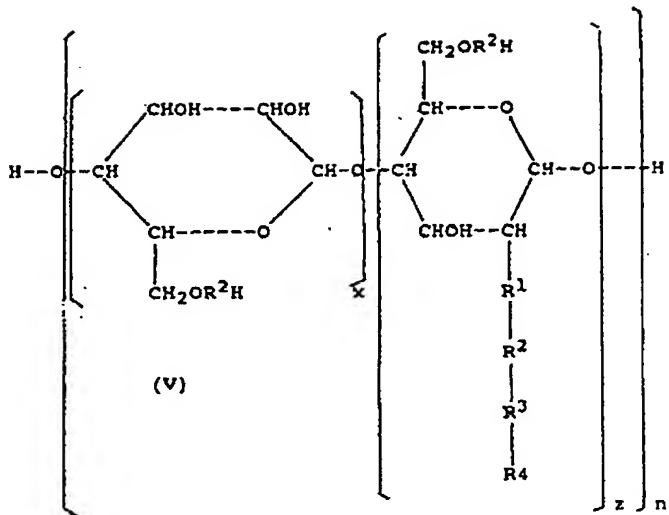
し；

$R^{12}$  は  $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OSO_3A^1$ 、 $-COOA^1$ 、 $-CH_2-OCH_3$  を表わす】。

この式の分子の例は、疎水性に変性したポリデキストラン、デキストラヌルホネート及びデキストラン硫酸並びに市販のリポヘテロ多糖類のEmulsan 又はBiosan LP-31 (Petroferm 製) である。

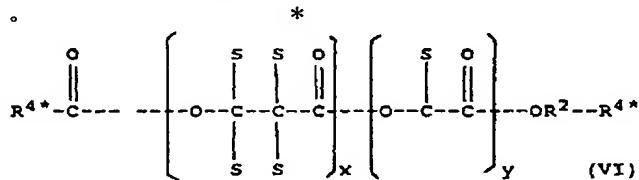
他の好適物質は次の式 (V) を有している：

25



[式中、  
z, n 及び  $R^1 \sim ^6$  は式 I について上記したものと同義で  
あり; x は式 III と同義である]。

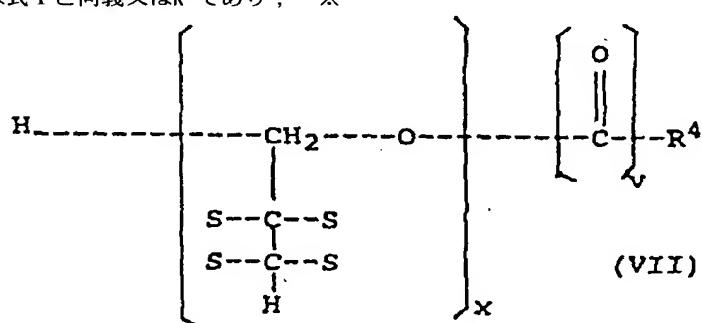
\* 同様の物質はGB2,043,646号に開示されている。  
他の好適なポリマーは式(VI)：



[式中、  
 $z$  を  $R^4$  基の総和であるとしたときに、比  $(x + y) : z$  が  
 $4:1 \sim 1,000:1$  であり、好ましくは  $6:1 \sim 250:1$  であり;  $R^4$   
 $*$  が  $R^4$  又は  $-H$  であり;  
 $R^2$  及び  $R^4$  は式 I について上記したものと同義であり、;  
 $S$  は  $-H$ ,  $-COOA^1$ ,  $-CH_2COOA^1$ ,  $-CH(COOA^1)_2$ ,  $(-CH_2COOA^1)_2$   $H$  から選択し、 $A^1$  は式 I と同義又は  $R^4$  であり;  $\times$

※但し、少なくとも 1 つの  $\text{R}^4$  基が側鎖として存在する] の  
疎水性に変性したヒドロキシ酸の縮合ポリマーである。  
好適なポリマー主鎖の例はポリマレート、ポリタートロ  
ネート、ポリシトレート、ポリグリコネート；又はその  
混合物である。

他の好適なポリマーは式 (VII) :



[式中、  
 $x, z, S$ 及び $R^4$ は式VIについて上記したものと同義であ  
 り、  
 そして少なくとも1つの $R^4$ 基が側鎖として存在し;  $v$ は0  
 又は1である] の疎水性に変性したポリアセタールであ  
 る。

上記のポリマーが塩の形であるポリマー物質のどの特定  
 例でも、通常は、いくつかのポリマーが完全な塩 ( $A^+ \sim$

$A^4$ の全てが水素ではない) であり、あるものは完全な酸 ( $A^1 \sim A^4$ の全てが水素) であり、そしてあるものは部分的な塩 ( $A^1 \sim A^4$ の1つ以上が水素であり、1つ以上が水素以外である) であろう。

上記式のポリマーの塩はA<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>について定義した任意の有機又は無機陽イオンで形成されえ、この陽イオンは低分子カルボン酸と共に水溶性の塩を形成しうる。アルカリ金属塩、得にナトリウム又はカリウム塩が好ましい。

上記の一般式は、 $n$ が2以上の特定ポリマー分子内で、その中の各モノマー単位間で $R^1 \sim R^1$ が異っているそれらの混合コポリマー型を含むものと理解すべきである。

1つの好ましいサブクラスは実質的にマレイン酸（又はそのエステル化型）のモノマー単位を含まないそれらポリマーからなる。

上記式のポリマー及びその塩において、その唯一の要件が $n$ が少なくとも1であり、 $(x + y + p + q + r)$ が少なくとも4であり、そしてそれらが前記の解膠作用の定義（安定化及び/又は粘度の低下）を満足させることであるにもかかわらず、ここでいくつかの好ましい分子量を示すことが有益である。これには $n$ の値を示すのが好ましい。しかしながら、実際には、100%正確にポリマーの分子量を測定する方法はない。

上記に既に述べたように、 $n$ の値が1以上であるポリマーのみが有効な解膠ポリマーであると信じられている。しかし、実際には、一般的にポリマー混合物を使用する。本発明の目的のためには、使用するポリマー混合物の $n$ の平均値が1以上であることは必要ではなく、有効量のポリマー分子が $n$ -基を1つ以上有している場合は平均 $n$ 値がより低いポリマー混合物も使用しうる。使用するポリマーの型及び量に応じて、全ポリマー分率に対して計算した有効なポリマーの量は比較的少なくてよく、例えば、平均 $n$ -値が約0.1のサンプルが解膠ポリマーとして有効であることが判明している。

水溶性ポリマーの分子量分布を測定するためには、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）が広く使用されている。この方法で、分子量が既知であるポリマーの標準物質から検定を行い、分子量分布が判らないサンプルをこれと比較する。

サンプルと標準物質とが同じ化学組成を持つときには、サンプルの分子量はほぼ正確に計算できるが、このような標準物質が入手できないときには、基準としてよく特性化されている他の標準物質を使用するのが普通である。このような手段で得た分子量は絶体の値ではないが比較の目的には使用できる。時には、二量体についての論理的な計算から得られたものより小さいことがある。

異なる標準物質の組合せに対応して同じサンプルを測定したときに異なる分子量が得られることもある。（例えば）ポリエチレングリコール、ポリアクリレート及びポリスチレンスルホネートの標準物質を使用したときにこのようなことが起ることを我々は発見している。下記に例示する本発明の組成物については、適切なGPC標準物質を参照して分子量を特定している。

式（I～VII）のポリマー及びその塩については、ポリアクリレート標準物質を使用するGPCで測定した重量平均分子量が大体500～500,000、好ましくは750～100,000、最も好ましくは1,000～30,000、特に2,000～10,000であるのが好ましい。これを定義するためにJournal of

Physical Chemistry 74巻（1970）710～719ページにNo da, Tsoga及びNagasawaが記載した絶対固有粘度法で標準物質の分子量を測定する。

上記式のポリマー及びその塩と同様、他の多くの好適なポリマーが以前からだか、表面活性剤ラメラ分散物に含まれるためではなく、知られている。このような公知のポリマーは、例えば、R. Buscall及びT. Corner, Colloids and Surfaces 17 (1986) 25～38; Buscall及びCorner, ibid, 39～49; 欧州特許出願EP-A-57875及びEP-A-99

179; 米国特許第4559159号及び英国特許GB1052924号明細書に記載されている。これらの参考文献も記載しているポリマーの製法を開示しており、当業者は類推によって本発明に使用する他のポリマーの製造にもこれを適用しうるであろう。前記のEP-A-244066, US3235505, US332

8309及びUS3457176の特許明細書のいずれかに記載されている方法のいずれかに一般的に類似する方法でもポリマーを製造することができる。

しかしながら、最も好ましいことに、我々は、本発明組成物に使用するポリマーは、慣用の水性重合法を使用し、但し、好適な共溶媒の存在下で重合を行い、反応の間、水体共溶媒の比を1以上に維持するように水と共溶媒の比を注意深くモニターして、ポリマーが形成されるにつれて十分流動的な条件にポリマーを維持し、疎水性モノマーからの望ましくないホモ重合及びポリマーの沈澱を避ける方法を使用することにより効率的に製造しうることを発見した。

好適なポリマーの製法は、全く透明な溶液と非凝聚粒子のみからなるエマルジョンの中間の比較的固体の多い、低粘度の不透明又は半不透明な生成物としての独特な形の生成物を提供する。生成物を少なくとも2週間置いてもゲル化、凝聚又は生成物の分離は全く認められない。又、水で0.25重量%に希釈すると得られた製品の濁度が少なくとも10比ロウ濁度単位（Nephelometric Turbidity Unit）（N.T.U. ' s）であるという更に好ましい特性を有している。

この好ましい方法は、特に、本明細書に前記した式（I及びII）のポリマー及び塩の製造に適している。この反応のために選択する特定の共溶媒は重合すべき特定のモノマーに応じて種々であろう。選択する共溶媒は水と混合し、モノマーの少なくとも1つを溶解しなければならないが、モノマー又は製造されたポリマーと反応してはならず、単純な蒸留又は共沸蒸留手段により実質的に容易に除去されねばならない。好適な共溶媒にはイソプロパノール、n-プロパノール、アセトン、低級（C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>）アルコール、ケトン及びエステルを含み、イソプロパノール及びn-プロパノールが最も好ましい。

水と共溶媒の比は注意深く調整するのが好ましい。共溶媒の量が少な過ぎるときには疎水性モノマー又はホモポリマーの沈澱が生じるし、共溶媒濃度が高過ぎるときには除去に時間と費用がかかり、粘度の高過ぎるもののが

得られ、時には水溶性ポリマーが沈澱することもある。ある場合には、反応の間の水と共溶媒との比が1以上であることが臨界的である。

遊離基反応開始剤の存在下で重合を実施する。重合に好適な水溶性の遊離基反応開始剤は、例えば過酸化水素、ペルオクソ二硫酸塩、特にペルオクソ二硫酸ナトリウムもしくはペルオクソ二硫酸アンモニウム又は塩酸アゾービス(2-アミノプロパン)のような通常の熱分解反応開始剤である。第三ブチルヒドロペルオキシド/重亜硫酸塩; 第三ブチルヒドロペルオキシド/ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート; 又は第一鉄化合物を有する過酸化水素のようなレドックス反応開始剤も使用できる。

混合物中に、モノマーの総量に対して0.1~5重量%の反応開始剤が存在するのが好ましい。重合は水性共溶媒質中で行われ、水性共溶媒溶液が全モノマーの10~55重量%、好ましくは20~40重量%を含有するような濃度を選択すると有利である。反応温度の範囲は広いが、60°~150°C、好ましくは70°~95°Cを選択すると有利である。水の沸点以上の温度で、反応を実施するときには、オートクレーブのような圧力を縮めることのない容器を反応容器として選択する。

更に、水性媒質中での遊離基の重合に慣用のレギュレーター例えばチオグリコール酸もしくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルデヒド、又は分子剤、例えばメチレンビスアクリルアミドもしくはジビニルグリコールもしくはTMPTAを使用することができ、その量は各々0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。このパーセンテージはモノマーの全量に対するものである。

製造したポリマーの濁度はHach2100A型の濁度計で測定しうる。ポリマーを直接測定することは不可能であり、脱イオン水でポリマーを0.25重量%の固体含量となるまで希釈したときのみに有用な読み取りが実施できることが判った。

一般に、組成物の0.01~5.0重量%、最も好ましくは0.1~2.0重量%の解膠ポリマーを使用するであろう。

水のみの中で表面活性剤のラメラ分散物を形成することは可能であるが、水性連続相に電解質を溶解していることが好ましいことが多い。本明細書中に使用されているときには、電解質という用語はイオン性の水溶性物質全てを意味している。しかしながら、液体中の全電解質濃度が電解質の溶解限界よりも高いので、ラメラ分散物中では全ての電解質が溶解している必要はなく、固体粒子として懸濁していてもよい。1つ以上の電解質が水相に溶解しており、1つ以上のものは実質的には単に懸濁している固相である電解質混合物も使用しうる。これらの2つの相の間で2つ以上の電解質をほぼ比例するよう分布させることもできる。ある程度、これは加工法例えば成分の添加順序に依存するかもしれない。一方、「塩」という用語は、イオン性であってもなくても、表面活性

剤及び水以外の含有されうる有機及び無機物質の全てを包含しており、この用語には電解質(水溶性物質)の部分集合も包含している。

洗剤活性物質及び(もし存在すれば)電解質の全量に対する唯一の限定は、本発明組成物中では、共に水性ラメラ分散物を形成するものでなければならないということである。従って、本発明の範囲内で、非常に広範な型及び量の表面活性剤が考えられる。必要な構造を有する安定な液体を得るために表面活性剤の型と割合とを選択することは十分に当業者の能力の範囲内であろう。しかしながら、有用な組成物の重要なサブクラスは、洗剤活性物質が種々の型の表面活性剤の混合物からなるものである。繊維洗濯用組成物用に有用な典型的な混合物は、主要な表面活性剤が非イオン性/及び/又は/非-アルコキシル化陰イオン性/及び/又はアルコキシル化陰イオン性表面活性剤からなるものを含んでいる。

(全部ではないが)多くの場合、洗剤活性物質全体が全組成物の2~60重量%、例えば5~40重量%、典型的には10~30重量%存在しうる。しかしながら、1つの好ましい種類の組成物は全組成物重量に対して少なくとも20%、最も好ましくは少なくとも25%及び特には少なくとも30%の洗剤活性物質を含んでいる。表面活性剤混合物の場合には、このような安定性と粘度とを付与する各成分の正確な割合は、従来の構造の明確な液体の場合と同様に電解質の型と量に依存するであろう。

最も広義の定義では、一般に洗剤活性物質は、1つ以上の表面活性剤を含んでいてよく、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、双性イオン性及び両性イオン性の種類及び(但いに相容性であれば)その混合物から選択しうる。

例えば、Schwartz&Perryの「Surface Active Agents」第1巻(Interscience 1949)及びSchwartz, Perry&Borchの「Surface Active Agents」第2巻(Interscience 1959), Manufacturing Confectioners社のMcCutcheon部門が出版した「McCutcheon's Emulsifiers&Detergents」の最新版又は「Tensid-Taschenbuch」H. Stache、第2版、Carl Hanser Verlag, München及びWien, 1981に記載されている種類、サブクラス及び特別な物質のいずれからも選択しうる。

好適な非イオン表面活性剤は、特に、疎水基と反応性水素原子を有する化合物、例えば脂肪族アルコール、酸、アミド又はアルキルフェノールと、酸化アルキレン、特に酸化エチレン単独又は酸化プロピレンと酸化チレンの反応生成物を含んでいる。特定な非イオン洗剤化合物は酸化エチレンを有するアルキル(C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>)第一又は第二、系状又は分枝アルコール及び酸化プロピレンとエチレンジアミンとの反応生成物で酸化エチレンを縮合して得た生成物である。他のいわゆる非イオン洗剤化合物は長鎖第三アミンオキシド、長鎖第三ホスフィンオキシド及びジアルキルスルホキシドを含んでいる。

好適な陰イオン表面活性剤は通常、炭素原子を約8~約

31

22個含有するアルキル基を有する有機サルフェート及びスルホネートの水溶性のアルカリ金属塩である。ここでアルキルという用語は高級アシル基のアルキル部分も含んでいる。好適な合成陰イオン洗剤化合物の例としては、アルキル硫酸ナトリウム及びカリウム特に例えは獸脂又はココナツ油から製造した高級( $C_8 \sim C_{18}$ )アルコールを硫酸化して得たもの、アルキル( $C_9 \sim C_{20}$ )ベンゼンスルホン酸ナトリウム及びカリウム、特に糸状第二アルキル( $C_{10} \sim C_{15}$ )ベンゼンスルホン酸ナトリウム；アルキルグリセラーエーテル硫酸ナトリウム特に獸脂又はココナツ油由來の高級アルコール及び石油由來の合成アルコールのそれらのエーテル；ココナツ油脂肪モノグリセリド硫酸及びスルホン酸ナトリウム；高級( $C_8 \sim C_{18}$ )脂肪アルコール-酸化アルキレン特に酸化エチレンの硫酸エステルのナトリウム及びカリウム塩、反応生成物；脂肪酸の反応生成物、例えはイセチオン酸でエステル化し、水酸化ナトリウムで中和したココナツ脂肪酸；メチルタウリンの脂肪酸アミドのナトリウム及びカリウム塩；モノスルホン酸アルカン例えは $\alpha$ -オレフィン( $C_8 \sim C_{20}$ )と亜硫酸ナトリウムとを反応させて得たもの及びパラフィンを $SO_2$ 及び $Cl_2$ と反応させた後に塩基で加水分解して無作為スルホネートを製造して得たもの；及びオレフィンスルホネートがある。オレフィンスルホネートという用語は、オレフィン特に $C_{10} \sim C_{20}$  $\alpha$ -オレフィンを $SO_2$ と反応させた後に反応生成物を中和及び加水分解して製造した物質を示すために使用する。好ましい陰イオン洗剤化合物は( $C_{11} \sim C_{15}$ )アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム及び( $C_{16} \sim C_{18}$ )アルキル硫酸ナトリウムである。

洗剤活性物質の一部又は全部が安定化表面活性剤であることも可能であり、この平均のアルキル鎖長は炭素原子6個より長く、塩析耐性は6.4以上である。これらの安定化表面活性剤は我々の同時出願中の欧州特許出願89200163.7に開示されている。これらの物質の例はアルキルポリアルコキシル化したホスフェート、アルキルポリアルコキシル化したスルホサクシネート；ジアルキルジフェニルオキシドジスルホネート；アルキル多糖類及びその混合物である。

例えは炭素原子を12～18個有する長い鎖のモノマー又はジカルボン酸のアルカリ金属石ケンを含むことも可能であり、時には好ましい。この種の典型的な酸はオレイン酸、レチノレン酸及びひまし油、菜種油、ピーナッツ油、ココナツ油、ヤシ油又はそれらの混合物由來の脂肪酸である。これらの酸のナトリウム又はカリウム石ケンを使用できる。

組成物中の水の含量は、好ましくは5～95%、より好ましくは25～75%、最も好ましくは30～50%であり、45重量%未満が特に好ましい。

組成物は、適宜洗剤活性物質を構造化するに十分量の電解質を含有している。しかし、組成物は塩析電解質を1

50

32

～60%、特に10～45%含有すると好ましい。塩析電解質とはEP-A-79646号明細書に記載の意味を有している。他の成分とその種類及び量が相容性であり、組成物が本発明の定義に従うものであれば、ある種の塩溶電解質(後記に定義)も適宜含有しうる。(塩溶型又は塩析型)の電解質の一部又は全部、又は存在しうる実質的に水不溶性の塩のいずれもが洗剤ビルダー特性を有しうる。どんな場合でも、本発明組成物は洗剤ビルダー物質を含んでいるのが好ましく、それらの一部又は全部が電解質でありうる。ビルダー物質は洗濯液中の遊離カルシウムイオンをいくらか減すことができ、アルカリ性のpHにし、繊維から除去した汚れを懸濁し、繊維を柔軟にするクレー物質を分散させるといった他の有益な特性を組成物に付与すると好ましいであろう。

リン含有無機洗剤ビルダーが存在するときには、その例として、水溶性の塩、特にアルカリ金属のピロリン酸塩；オルトリニン酸塩、ポリリン酸塩及びホスホン酸塩がある。無機イン塩酸ビルダーの特定例にはトリポリリン酸、リン酸及びヘキサメタリン酸のナトリウム及びカリウム塩を含んでいる。リン酸塩金属封鎖ビルダーも使用しうる。

リンを含有しない無機洗剤ビルダーが存在するときには、その例として、水溶性のアルカリ金属炭酸塩、重炭酸塩、珪酸塩並びに結晶性及び非結晶性のアミノシリケートがある。特定例には、(方解石の核を有する又は有していない)炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム及びカリウム、珪酸塩並びにゼオライトを含んでいる。

無機ビルダーに関して、他の電解質の溶解を促進させることを我々は選択しており、例えは、ナトリウム塩の溶解を促進するためにカリウム塩を使用する。それにより、英國特許GB1302543号明細書に記載したように溶解した電解質の量はかなり増加しうる(結晶溶解)。

有機洗剤ビルダーが存在するときには、その例には、アルカリ金属、アンモニウム及び置換アンモニウムのポリ酢酸塩、カルボン酸塩、ポリカルボン酸塩、ポリアセチルカルボン酸塩、カルボキシメチルオキシコハク酸塩、カルボキシメチルオキシマロン酸塩、エチレンジアミン-N,N-ジコハク酸塩、ポリエポキシコハク酸塩、オキシジ酢酸塩、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸塩、N-アルキルイミノジ酢酸塩又はジプロピオン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、ジビコリン酸塩、酸化多糖類及びポリヒドロキシスルホン酸塩並びにその混合物がある。

特定例には、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、オキシニクエン酸、メリチン酸、ベンゼンポリカルボン酸及びクエン酸、酒石酸モノカルボン酸及び酒石酸ジカルボン酸のナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム及び置換アンモニウム塩を含んでいる。

有機ビルダーについては、水性連続相に部分的にのみ溶

解するポリマーを含めることも望ましい。このことにより、(溶解したポリマーにより)粘度が減少し、一方、溶解していない部分は、実質的に全部が溶解すると起りうる不安定性をもたらすことがないので、特にビルディングという第二の利点を得るのに十分大量に含有させることができる。

部分的に溶解するポリマーの例には、洗剤ビルダーとして公知の多くのポリマー及びコポリマーの塩を含んでいる。例えば、(ビルディング及び非ビルディングポリマーを含め)ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、ポリマレート、多糖 (poly sugars)、多糖スルホネート及びこれらのいずれかのコポリマーを使用しうる。部分的に溶解するポリマーは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸もしくはマレイン酸又は無水物のアルカリ金属塩を含むコポリマーからなるのが好ましい。これらのコポリマーを含有する組成物のpHは好ましくは8より高い。一般に、組成物の残りの処方に応じ粘度低下ポリマーの量は広範でありうる。しかし、典型的な量は0.5~4.5重量%である。

又、本発明組成物に、部分的に溶解するポリマーの代りに又はそれに加えて、実質的に全部水相に溶解でき、ポリマーの5重量%水溶液100ml中5gのニトリロ三酢酸ナトリウムより大きな電解質耐性を有するもう1つのポリマーを含有せることもできる。この第二のポリマーの20%水溶液での蒸気圧は、基準である平均分子量6,000のポリエチレングリコールの2重量%以上の水溶液の蒸気圧以下であり；その分子量は少なくとも1,000である。可溶性ポリマーを含有させることにより、(可溶性ポリマーを含有しない組成物と比べて)同じ粘度では安全性の改善された、同じ安定性では粘度のより低い処方が得られる。可溶性ポリマーは粘度を低下させたときでさえ粘度ドリフトも減少させることができる。ここで改善された安定性及びより低い粘度とは解膠ポリマーで得られるこのような作用のどれよりも良いことを意味している。

大きな不溶性成分を有する部分的に溶解するポリマーと共に可溶性ポリマーを含有せるのが特に好ましい。これは、(安定に、比較的大量を含有せうるので)部分的に溶解するポリマーのビルダー能は良好であろうが、(ほんのわずかしか溶解しないので)粘度は最適には低下しないであろうからである。従って、可溶性ポリマーは理想的なレベルまで更に粘度を低下させるのに有用に作用しうる。

通常は全組成物の0.1~10重量%、特に0.2~3.5~4.5重量%で十分であるが、例えば、0.05~20重量%の可溶性ポリマーを含有せうる。解膠ポリマーの存在により、安定の問題を引き起すことなくより高濃度の可溶性ポリマーへの耐性が増加することを発見した。電解質耐性及び蒸気圧要件が適合すれば、このような可溶性ポリマーとして多くの異なるポリマーが使用できる。電解質耐性

は、中性pHすなわち約pH7に調整した系で25°Cの5%ポリマー水溶液100mlの曇り点を得るのに必要なトリニトロ酢酸ナトリウム (NaNTA) の量として測定する。これは水酸化ナトリウムを使用して実施するのが好ましい。最も好ましくは、電解質耐性は10g、特に15gNaNTAである。蒸気圧要件とは、一般的に本出願人のGB-A-2053249号明細書に説明されているように、十分な水結合能を有するに十分低い蒸気圧を指している。好ましくは、10重量%、特に18重量%の基準水溶液を使用して測定する。

上記の要件に適合していれば、可溶性ポリマーとして使用しうる典型的な種類のポリマーには、ポリエチレングリコール、デキストラン、デキストラン硫酸、ポリアクリレート及びポリアクリレート/マレイン酸コポリマーを含んでいる。

可溶性ポリマーの平均分子量は少なくとも1,000でなければならず、最小平均分子量が2,000であるのが好ましい。

洗剤組成物への上記のような部分的に可溶なポリマーの使用及び可溶性ポリマーの使用は、我々の同時出願中の欧州特許出願EP301882号及びEP301883号に記載されている。

ラメラ分散物の完全性を確実にするために低級アルコール(例えばエタノール)又はアルカノールアミン(例えばトリエタノールアミン)のようなヒドロトローブ剤を少量含有せることはできるが、本発明組成物には実質的にヒドロトローブ剤を含ませないことを選択している。ヒドロトローブ剤とは、水溶液への表面活性剤の溶解を増加させる傾向にあるあらゆる水溶性物質を意味している。

既に述べた成分の他に、多くの任意成分、例えばアルカノールアミド、特にヤシの実油脂脂肪酸及びココナツ脂肪酸由来のモノエタノールアミドのような起泡剤、クレー、アミン及び酸化アミンのような纖維の柔軟剤、消泡剤、過ホウ酸ナトリウム及び過炭酸ナトリウムのような酸素放出漂白剤、過酸漂白剤前駆物質、三塩化イソシアヌル酸のような塩素放出漂白剤、硫酸ナトリウムのような無機塩、及び通常極少量存在する螢光剤、香料、プロテアーゼ、アミラーゼ及びリパーゼ (Lipolase (商標) (Novo製) も含む) のような酵素、殺菌剤及び着色料も存在してもよい。

前述のようなこれらの任意成分の中で、解膠ポリマーを含まないラメラ分散物の安定性がそれに対して非常に敏感であるが本発明に基く物質をより大量なより有効な料含有せることができる。これらの物質はラメラ小滴の凝結を促促するので、解膠ポリマーがないときには問題を引き起す。このような物質の例は可溶性ポリマー、サクシネートビルダーのような可溶性ビルダー、Blackophor RKH、Tinopal LMS及びTinopal DMS-X並びにBankophor BBHのような螢光物質、並びに金属キレート剤特にMon

35

santoが発売しているDequestrangleのようなホスホネート型のものである。

ここで、次の実施例により本発明を説明しよう。全実施例において、特記しない限り、パーセンテージは全て重量パーセントである。

## A. 基本組成物

表 1a  
基本的調合すなわち解膠ボリマーを含有しない組成物

成分	基本的調合(%w/w)				
	1	2	3	4	5
NaDoBS	28.0	24.5	19.7	26.7	26.1
Synperonic A7	6.5	9.9	7.9	10.7	10.5
Naクエン酸	16.4	16.4	11.0	9.0	10.9
水	49.0	49.2	61.4	53.6	52.5
解膠ボリマー	基本的調合に添加する重量				

表 1b  
基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)				
	6	7	8	9	10
NaDoBS	25.6	25.0	12.9	12.6	12.3
Synperonic A7	10.3	10.0	5.2	5.1	5.0
Naクエン酸	12.8	14.7	12.9	14.8	16.5
水	51.3	50.3	69.0	67.5	66.2
解膠ボリマー	基本的調合に添加する重量				

\* 36

## 表 1c

## 基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)	
	11	12

NaDoBS	23.5
Synperonic A7	9.5
Naクエン酸	19.7
水	47.2
解膠ボリマー	基本的調合に添加する重量

成分	基本的調合(%w/w)	
	12	13
NaDoBS	17.1	
Dobanol 23-6.5	7.0	
TrEA	2.0	
Naクエン酸塩	20.0	
解膠ボリマー	もしあれば	
水	100にする量	

\* 20

表 1d  
基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)							
	13	14	15	16	17	18	19	20
NaDoBs	8.5	8.5	8.5	8.5	7.5	7.5	6.4	4.3
Synperonic A7	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	4.0	6.0
Naオレイン酸塩	2.7	5.4	8.1	10.8	8.1	10.8	—	—
グリセロール	—	—	—	5.0	—	—	—	—
ポラックス	—	—	—	3.5	—	—	—	—
STP	—	—	—	22	—	—	—	—
解膠ボリマー	—	—	—	もしあれば	—	—	—	—
水	—	—	—	100にする量	—	—	—	—

表 1e  
基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)				
	21	22	23	24	25
NaDoBs	9.6	9.9	10.1	10.2	10.4
Naオレイン酸塩	16.2	16.6	16.9	17.2	17.6
Synperonic A7	6.0	5.3	4.8	4.4	4.0
グリセロール	—	—	5.0	—	—
ポラックス	—	—	3.5	—	—

50

37

表  
1f  
基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)				
	26	27	28/31	29/32	30/33
NaDoBs	10.2	9.6	20.6	21.5	21.8
Naオレイン酸塩	16.9	15.9	—	—	—
Synperonic A7	4.8	4.5	4.4	3.5	3.2
グリセロール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポラックス	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
STP	15.0	15.0	22.0	22.0	22.0
シリコンオイル/DB100	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Gasil 200	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
NaSCMC	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
Tinopal CBS-X	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Blancophor RKH 766	—	—	0/0.2	0/0.2	0/0.2
Dequest 2060S	—	—	0.4	0.4	0.4
香料	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Alcalase 2.5L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
解膠ポリマー	もしあれば				
水	100にする量				

表  
1g

基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)	
	34	35
NaDoBs	9.8	12.3
Synperonic A7	2.3	2.9
グリセロール	5.0	6.3
ポラックス	3.5	4.4
STP	25.0	31.3
水	54.4	42.8
解膠ポリマー	基本的調合に添加する重量	

表  
1h

基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)				
	36	37	38	39	40
NaDoBs	< -----	21.5	----- >		
Synperonic A7	< -----	3.5	----- >		
グリセロール	< -----	5.0	----- >		
ポラックス	< -----	3.5	----- >		
KTP	0	2	4	6	8
STP	22	20	18	16	14
シリコンオイル	< -----	0.25	----- >		
Gasil 200	< -----	2.0	----- >		
NaSCMC	< -----	0.3	----- >		

10

表  
1i  
基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)				
	41	42	43	44	45
NaDoBs	9.6	9.4	9.2	8.9	8.3
Naオレイン酸塩	15.9	15.6	15.3	14.7	13.7
Synperonic A7	4.5	4.4	4.3	4.2	3.9
グリセロール	5.0	4.9	4.8	4.6	4.3
ポラックス	3.5	3.4	3.4	3.2	3.0
KTP	—	2.0	3.8	7.4	13.8
STP	15.0	14.7	14.4	13.9	12.9
シリコンオイル	0.25	0.25	0.24	0.23	0.22
Gasil 200	2.0	2.0	1.9	1.9	1.7
NaSCMC	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tinopal CBS-X	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
香料	0.3	0.3	0.3	0.27	0.26
アルカラーゼ2.5L	0.5	0.5	0.5	0.46	0.43
解膠ポリマー	0.75	0.74	0.72	0.69	0.65
水	42.5	41.6	40.9	39.4	36.6

20

表  
1k  
基本的調合の組成物

成分	基本的調合(%w/w)		
	46	47	48
NaDoBs	27.1	31.5	33.9
Synperonic A7	11.5	13.4	14.5
Naクエン酸塩	15.3	13.8	12.9
水	46.1	41.3	38.7
解膠ポリマー	基本的調合に添加する重量		

40

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物  
11

成分	基本的調合(%w/w)						
	49	50	51	52	53	54	55
NaLAS	6.2	—	—	—	6.3	5.2	—
KLAS	—	6.5	6.5	6.3	—	—	6.3
Naオレイン酸塩	8.8	—	—	—	—	—	—
Kラウリン酸塩	—	—	3.8	—	3.8	3.2	—
Kオレイン酸塩	—	9.4	5.5	9.2	5.5	4.6	9.2
Synperonic A7	10.0	3.5	10.0	10.0	10.0	8.4	—
Synperonic A3	—	—	—	—	—	—	10.0
グリセロール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.64	3.64
ポラックス	3.5	3.5	3.5	—	—	—	—
ホウ酸	—	—	—	2.28	2.28	1.66	1.66
KOH	—	—	—	1.0	1.0	0.75	0.75
KTP	7.0	—	—	—	—	—	—
STP	15.0	20.0	19.0	20.0	19.0	20.0	20.0
Gasil 200	2.0	2.0	1.5	1.5	2.0	—	—
シリコンオイル	0.25	0.25	0.3	0.25	0.25	0.05	0.05
Tinopal CBS-X	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.07
NaCMC	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3
Dequest 2060S(100%として)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
アルカラーゼ2.5L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
香料	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.25	0.3
解膠ポリマー(もしあれば)	0/0.75	0/0.75	0/0.75	0/0.75	0/0.75	0/0.75	0/0.60
水	100にする量						

100にする量

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物  
1m

成分	基本的調合(%w/w)				
	56	57	58	59	60
NaLAS	7.9	7.9	11.5	8.1	10.0
Naオレイン酸塩	1.0	1.0	—	—	—
Synperonic A7	2.25	2.25	2.7	5.4	4.0
グリセロール	4.8	4.8	6.7	6.7	6.7
ポラックス	3.1	3.1	4.7	4.7	4.7
STP	23.0	23.0	8.1	8.1	8.1
NaCMC	0.1	0.1	—	—	—
Tinopal CBS-X	0.1	0.1	—	—	—
シリコン	0.25	0.25	—	—	—
Gasil 200	2.0	2.0	—	—	—
香料	0.3	0.3	—	—	—
Dequest 2060S(100%として)	0.2	0.4	—	—	—
アルカラーゼ2.5L	0.5	0.5	—	—	—
水	100にする量				
解膠ポリマー	基本的調合に添加する重量				

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物  
1n

成分	基本的調合(%w/w)		
	61	62	63
NaDoBs	9.1	17.3	6.4
Synperonic A7	3.6	1.8	3.5
Naオレイン酸塩	—	—	—
Kオレイン酸塩	—	—	8.2
Naステアリン酸塩	—	0.9	—
Kラウリン酸塩	—	—	5.7
グリセロール	8.1	3.0	5.0
ホウ酸	—	—	2.28
KOH	—	—	2.2
NaOH	1.0	—	—
ポラックス	5.8	2.0	—
Naクエン酸塩	—	5.0	—
クエン酸	1.5	—	1.50
Zeolite A4	25.3	30.0	20.0
NaCMC	—	0.3	0.3
Tinopal CBS-X	—	0.13	0.1
シリコンDB100	—	—	0.25
Dequest 2060S(100%として)	—	—	0.4

41

成分	基本的調合(%w/w)		
	61	62	63
香料	—	0.22	0.3
アルカラーゼ2.34L	—	0.5	0.5
解膠ポリマー(もしあれば)	0/0.5	0/0.5	0/0.5

42

成分	基本的調合(%w/w)		
	61	62	63
水	100にする量		
pH	8.8	9.1	7.7

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物

基本的調合(%w/w)

成分	64	65	66	67	68	69	70
NaDoBs	14.4	10.3	6.2	11.0	13.6	12.3	12.3
Syneronic A7	11.6	19.3	27.0	13.8	17.0	15.4	15.4
Naオレイン酸塩	8.7	6.2	3.7	6.7	8.2	7.5	7.5
Naラウリン酸塩	5.9	4.3	2.6	4.6	5.7	5.1	5.1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	6.0
グリセロール				5.0			
ポラックス				3.5			
Dequest 2066(100%として)				0.4			
シリコンDB100				0.1			
サビナーゼ				0.3			
アミラーゼ				0.1			
Tinopal CBS-X				0.1			
香料				0.3			
解膠ポリマー(もしあれば)				0/1.0			
水				100にする量			
pH				9.7-10.0			

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物

基本的調合(%w/w)

成分	71	72	73	74	75	76	77
NaDoBs	14.4	10.3	11.0	12.3	13.6	12.3	12.3
Syneronic A7	11.6	19.3	13.8	15.4	17.0	15.4	15.4
Naオレイン酸塩	8.7	6.2	6.7	7.5	8.2	7.5	7.5
Naラウリン酸塩	5.9	4.3	4.6	5.1	5.7	5.1	5.1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	1.0	3.0
グリセロール				5.0			
ポラックス				3.5			
Dequest 2066(100%として)				0.4			
シリコンDB100				0.1			
サビナーゼ				0.3			
アミラーゼ				0.1			
Tinopal CBS-X				0.1			
香料				0.3			
解膠ポリマー(もしあれば)				0/1.0			
水				100にする量			
pH				8.3-8.8			

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物

基本的調合(%w/w)

成分	78	79	80	81	82	83	84
NaDoBs	14.4	10.3	6.2	9.2	11.3	10.3	10.3
Syneronic A7	11.6	19.3	27.0	17.3	21.3	19.3	19.3
Naオレイン酸塩	8.7	6.2	3.7	5.6	6.9	6.2	6.2
Naラウリン酸塩	5.9	4.3	2.6	3.8	4.7	4.3	4.3
Naクエン酸塩2aq	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	6.0	12.0
グリセロール				5.0			
ポラックス				3.5			
Dequest 2066(100%として)				0.4			
シリコンDB100				0.1			
サビナーゼ				0.3			
アミラーゼ				0.1			
Tinopal CBS-X				0.1			
香料				0.3			
解膠ポリマー(もしあれば)				0/1.0			
水				100にする量			
pH				7.0-9.8			

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物

基本的調合(%w/w)

成分	85	86	87	88	89	90	91
NaDoBs	14.4	10.3	11.3	9.2	11.3	10.3	10.3
Syneronic A7	11.6	19.3	17.4	17.3	21.3	19.3	19.3
Naオレイン酸塩	8.7	6.2	6.9	5.6	6.9	6.2	6.2
Naラウリン酸塩	5.9	4.3	4.7	3.8	4.7	4.3	4.3
NaCMOS(75%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	8.0	12.0
グリセロール				5.0			
ポラックス				3.5			
Dequest 2066(100%として)				0.4			
シリコンDB100				0.1			
サビナーゼ				0.3			
アミラーゼ				0.1			
Tinopal CBS-X				0.1			
香料				0.3			
解膠ポリマー(もしあれば)				0/1.0			
水				100にする量			
pH				8.2-9.0			

表  
基 本 的 調 合 の 組 成 物

基本的調合(%w/w)

成分	92	93
NaDoBs	10.2	—
KDoBS	—	10.7
Syneronic A7	19.3	19.3

成分	92	93
Naオレイン酸塩	10.3	—
Kオレイン酸塩	—	10.9
グリセロール	5.0	5.0
ポラックス	3.5	3.5
Naクエン酸塩2aq	10.0	—

45

成分	基本的調合(%w/w)	
	92	93
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	4.0
Sokalan CP5	2.5	—
Dequest 2066(100%として)	0.4	0.4
シリコンDB100	0.3	0.3
Tinopal CBS-X	0.5	0.5
サビナーゼ	0.3	0.3
アミラーゼ	0.1	0.1
香料	0.1	0.1
染料	0.3	0.3
解膠ポリマー(もしあれば)	0/1.0	0/1.0
水	100にする量	

## B. ポリマーの製造

以下にA-15と記すポリマーの製造に次の方法を使用する。第2a~2g表の他の全てのポリマーは原則として同様な方法で製造できる。

親水性モノマー(アクリル酸216g, 3.0モル)及び疎水性モノマー(Methacrylester 13(商標)、Rohm製, 平均鎖長は炭素原子13個, 32g, 0.12モル)からなるモノマー混合物を製造した。これにより親水性モノマー対疎水性モノマーのモル比は25:1となった。

コンデンサ、ステンレス鋼のペドルスターラー及び温度計を具備した2ℓのガラスの丸底反応容器に、脱イオン水400gとイソプロパノール200gとからなるイソプロパノールと水の水性混合物600gを加えた。これにより、水、共溶媒混合物対モノマー全重量のモル比は2.41:1、水対イソプロパノールの比は2:1となった。

反応物全体を80~85℃に維持しながら約3時間に亘り反応容器にモノマー混合物を送り込み、同時に過硫酸ナトリウムの4%水溶液100gからなる反応開始剤溶液を別の流れで4時間に亘り送り込んだ。

反応開始剤添加後、水、共溶媒対ポリマーの比は2.81:1に、水対イソプロパノール比は2.5:1に上昇した。反応内容物を更に約1時間80~85℃に維持し、モノマーと反応開始剤の添加開始からの時間が全体で約5時間となるようにした。

次に水素炎イオン化検出器を使用する直接的ガス固体クロマトグラフィーで測定して残留するイソプロパノール含量が1%未満になるまで、真空下での共沸蒸溜により反応生成物からイソプロパノールを実質的に除去した。48%カセイソーダ溶液230グラム(2.76モル)と固体含量を約35%とするのに加えることが必要な水とを、40℃

40

## 2a

## 解膠ポリマーの基本的構造: 一般式 I

ポリマーのタイプ	X	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	R <sup>c</sup>	R <sup>d</sup>	R <sup>e</sup>	MW(cf n)
A-1	62	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> -	-ph-	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-H	-H	2.3K
A-2	82	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> -	-ph-	"	-H	-H	2.1K

以下で加え、ポリマーを約PH7に中和した。

生成物は約35%の固体含量を有し、Brookfield Synchro-Lectric粘度計RVT型、スピンドル4, 20rpmで測定した23℃での粘度が1500cpsの不透明な粘性のある生成物であった。

製造されたポリマーの分子量分布は、215nmでの紫外線検出セットを使用して水性ゼル浸透クロマトグラフィーで測定した。分画したポリアクリル酸ナトリウム標準物質を使用して較正用グラフを作製し、そのようにして作ったクロマトグラムから数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を測定した。これらの25個の標準物質の分子量は、Noda, Tsuge及びNagasakiの前述の参考文献に記載されている絶対固有粘度法で予め測定していた。

製造されたポリマーのMnは1600, Mwは4300であった。生成物のPHは7.0であり、固体物0.25重量%の溶液の濁度は110N. T. V. ' s であった。

次の第2a, 2b, 2c表中には、一般式(I)の表記を使用して種々の解膠ポリマーの構造を示している。コポリマーは前にA-とつけて表わし(第2a, 2b表)、マルチポリマーは前にB-とつけて表わしている(第2c表)。

第2b表では、ポリマーはナトリウム塩であるとしている(A<sup>1</sup>, A<sup>4</sup>=Na)が、いくつかのサンプルでは部分的に中和されているだけである(A<sup>1</sup>, A<sup>4</sup>のいくつかはH)。中和の程度はサンプルの大体のPHで示している。

式(I~VII)についてのnの値を示す代りに、前述のポリアクリレート標準物質を使用したGPCで測定した重量平均分子量(Mw)を明記することを選択している。これが当業者にとってより意味のあるものであろうと思っている。

30 各表中、ある部分は各サンプルについて共通である、すなわち:

第2a表:yは0, R<sup>1</sup>-CO-O-, A<sup>1</sup>はNaである。

第2b表:yは0, R<sup>1</sup>-CO-O-, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は存在せず, A<sup>1</sup>はNaである。

第2c表:yは0, R<sup>3</sup>は存在せず, R<sup>5</sup>は-H, A<sup>1</sup>はNaである。

第2d表:R<sup>1</sup>は-CO-O-, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は存在せず, R<sup>4</sup>は-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>6</sup>はメチル及びA<sup>1</sup>A<sup>2</sup>及びA<sup>3</sup>の全部がNaである。

40

ポリマーのタイプ	X	47		48		R <sup>6</sup>	MW(cf n)
		R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>		
A-3	6	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> -	-	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	1.7K
A-4	33	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>11</sub> -	-	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	1.5K
A-5	8	-(CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -	-	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	1.5K
A-6	25	"	-	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	2.6K
A-7	100	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>7</sub> -	-	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	3.5K
A-8	50	"	-	"	-H	-CH <sub>3</sub>	2.5K
A-9	25	"	-	"	-H	-CH <sub>3</sub>	1.8K
A-10	12	"	-	"	-H	-CH <sub>3</sub>	1.2K
A-11	25	-	-	"	-H	-CH <sub>3</sub>	3.5K
A-12	25	-(CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -	-	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	2.2K
A-13	25	-	-	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	-H	-H	2.1K
A-14	17	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> -	-	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CO <sub>2</sub> Na	-CH <sub>3</sub>	3.1K
A-15	25	-	-	"	-H	-CH <sub>3</sub>	4.5K
A-16	25	-(CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -	-	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	2.6K

表  
解離ポリマーの基本的構造: 一般式 I  
2b

ポリマーのタイプ	X	pH(約)	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	MW(cf n)
A-17	50	7	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	3.6K
A-18	100	7	"	-H	-CH <sub>3</sub>	3.0K
A-19	25	5	"	-H	-CH <sub>3</sub>	15.2K
A-20	50	5	"	-H	-CH <sub>3</sub>	15.0K
A-21	100	5	"	-H	-CH <sub>3</sub>	14.2K
A-22	25	4.9	"	-H	-CH <sub>3</sub>	8.7K
A-23	25	3.8	"	-H	-CH <sub>3</sub>	32.0K
A-24	25	7	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	5.0K
A-25	25	7	-C <sub>16</sub> / <sub>18</sub> H <sub>33</sub> / <sub>37</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	4.2K
A-26	25	4.3	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	21.0K
A-27	25	4.3	-C <sub>16</sub> / <sub>18</sub> H <sub>33</sub> / <sub>37</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	20.4K
A-28	25	7	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-CO <sub>2</sub> Na	-H	5.9K
A-29	8.8	7	"	"	-H	4.1K
A-30	25	7	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	"	-H	3.0K
A-31	8.8	7	"	"	-H	3.1K
A-32	25	7	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	"	-H	5.2K
A-33	8.8	7	"	"	-H	6.2K

表  
解離ポリマーの基本的構造: 一般式 I  
2b(続き)

ポリマーのタイプ	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	MW(cf n)
A-34	500	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	4.5K
A-35	250	"	"	"	5.5K
A-36	12	"	"	"	4.1K
A-37	6	"	"	"	3.2K
A-38	500	"	"	"	27K
A-39	250	"	"	"	21K
A-40	12	"	"	"	20K
A-41	6	"	"	"	27K
A-42	500	"	"	"	53K

ポリマーのタイプ	X	49			50		MW(cf n)
		R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>			
A-43	250	//	//	//			58K
A-44	50	//	//	//			7.5K
A-45	25	//	//	//			7.2K

表 2c  
解膠ポリマーの基本的構造：一般式 I

ポリマーのタイプ	X	pH(約)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup>	MW(cf n)
A-46	25	6.8	-O-CO-	-	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-	4.4K
A-47	25	7.2	-O-CO-	-	-(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ))	-	4.6K
A-48	25	7.2	-O-	-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> (CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	-H	-	4.5K
A-49	25	4.5	-O-	-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> (CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>24</sub>	-H	-	3.1K

表 2d  
解膠ポリマーの基本的構造：一般式 I

ポリマーのタイプ	X	y	R <sup>5</sup>	MW(cf n)
B-1	46	13	-H	35.0K
B-2	46	13	-H	16.5K
B-3	46	13	-H	8.3K
B-4	32	21	-H	9.8K
B-5	21	5.9	-H	15.5K
B-6	21	5.9	-H	5.3K
B-7	8	5.3	-H	6.2K
B-8	8	5.3	-H	3.1K
B-9	16.8	11.2	-COOA <sup>1</sup>	2.8K

第2e表: R<sup>1</sup>は-CO-O-, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は存在せず, R<sup>4</sup>は-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>5</sup>は-H, R<sup>6</sup>は-CH<sub>3</sub>, qは0そしてA<sup>1</sup>-A<sup>3</sup>はNaである。

第2f表: yは0, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は存在せず, R<sup>4</sup>は-H, R<sup>5</sup>は-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>6</sup>は-CH<sub>3</sub>, R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は-H, A<sup>1</sup>はNa

第2g表: yは0, R<sup>1</sup>は-CO-O-, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は存在せず, R<sup>4</sup>は-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>5</sup>は-H, R<sup>6</sup>は-CH<sub>3</sub>そしてA<sup>1</sup>-A<sup>3</sup>はNaである。

第2h表: R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は存在せず, A<sup>1</sup>はNa

第2k表: R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は存在せず, R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は-H; A<sup>1</sup>は-H又は分岐点; 鎮中の式 (III) の分子全体の中ではR<sup>1</sup>-5-6は上記と同義であり、R<sup>4</sup>は-Hである。

表 2e  
解膠ポリマーの基本的構造：一般式 II

ポリマーのタイプ	X	y	p	q	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	MW(cf n)
B-10	25	0	1	0	-CH <sub>3</sub>	-	-CO-O-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>17</sub> -H	-	6.0K
B-11	0	0	25	0	-H	-	-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-	5.2K
B-12	13.9	9.2	1	0	-H	-	-SO <sub>3</sub> Na	-	3.1K
B-13	22.5	0	2.5	0	-H	-	-SO <sub>3</sub> Na	-	3.7K
B-14	22.5	0	2.5	0	-CH <sub>3</sub>	-	-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OSO <sub>3</sub> Na	-	4.1K
B-15	22.5	0	2.5	0	-H	-	-CO-NH-C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-SO <sub>3</sub> Na	-	4.8K

表 2f  
解膠ポリマーの基本的構造：一般式 II

ポリマーのタイプ	X	p	q	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	MW(cf n)	参考文献
								(計算値)	
B-16	0	25-500	0	-CO-O-	-CO-NH <sub>2</sub>	-	-	40K	US 4,528,348
B-17	0	25-500	0	-CO-NH-	-CO-NH <sub>2</sub>	-	-	40K	US 4,520,182
B-18	25-500	25-500	0	-CO-O-	-CO-NH <sub>2</sub>	-	-	40K	US 4,521,580
B-19	25-500	25-500	0	-CO-NH-	-CO-NH <sub>2</sub>	-	-	40K	
B-20	25-500	25-500	0	-CO-O-	-OH	-	-	3-60K	
B-21	25-500	25-500	25-500	-CO-O-	-OH	-	-O-CO-CH <sub>3</sub>	3-60K	

51

表 2g  
解膠ポリマーの基本的構造: 一般式 II  
TMPTAによりいくつかの側鎖導入

ポリマーのタイプ	x	r	Q <sup>1</sup>	MW(cf n)
B-22	25	0.25	TMPTA	3.4K
B-23	25	0.50	TMPTA	3.2K
B-24	25	0.75	TMPTA	3.1K

52

ポリマーのタイプ	x+y	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup> (計算値)	表 2h 解膠ポリマーの基本的構造: 一般式 IV		MW(cf n)	参考文献
				R <sup>1</sup> <sup>1</sup>	R <sup>1</sup> <sup>2</sup>		
B-25	6-20	-NH-CO-又は CH <sub>2</sub> -O-CO-	-C <sub>1-2</sub> H <sub>2-5</sub>	-NH-CO-CH <sub>3</sub> , -COOA <sup>1</sup> 又は-OH	-CH <sub>2</sub> OH又は -COOA <sup>1</sup>	30K	Biosan LP31 (ex Petroferm)

例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	% 例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	% 例	製品安定性	粘度 m Pas at 21s-1
				例	例	例	例	例
A-50	x 25	z 1	R <sup>1</sup> -O-	R <sup>4</sup> -C <sub>1-2</sub> H <sub>2-5</sub>	MW(cf n) 2,1K	20	23 1 A-14 1.0 安定 35	
1	1	—	—	—	—	24 1 A-14 2.0 安定 60		
2	1	A-1	0.5	安定	260	25 1 A-5 0.5 安定 480		
3	1	A-1	1.0	安定	100	26 1 A-4 0.5 安定 340		
4	1	A-1	2.0	安定	140	27 1 A-4 1.0 安定 440		
5	1	A-2	0.5	安定	260	28 1 A-4 2.0 安定 130		
6	1	A-2	1.0	安定	70	29 3 — — 不安定 500		
7	1	A-2	2.0	安定	100	30 3 A-1 0.5 安定 290		
8	1	A-3	0.5	安定	280	31 3 A-1 1.0 安定 1220		
9	1	A-3	1.0	安定	440	32 3 A-1 2.0 安定 1520		
10	2	—	—	不安定	2560	33 3 A-2 0.5 安定 530		
11	2	A-1	0.5	安定	35	34 4 — — 不安定 1600		
12	2	A-1	1.0	安定	35	35 4 A-1 0.5 安定 630		
13	2	A-1	2.0	安定	35	36 4 A-2 0.5 安定 500		
14	2	A-2	0.5	安定	35	37 8 — — 不安定 190		
15	2	A-2	1.0	安定	35	38 8 A-2 1 安定 1570		
16	2	A-2	2.0	安定	35	39 8 A-2 1 安定 1380		
17	2	A-4	0.5	安定	80	40 5 A-2 1 安定 200		
18	2	A-4	1.0	安定	110	41 5 A-2 1 安定 2400		
19	2	A-4	2.0	安定	210	42 6 A-2 1 安定 70		
20	1	—	—	不安定	1430-1740	43 6 A-2 1 安定 40		
21	1	A-14	0.25	安定	130	44 7 A-2 1 不安定 2300		
22	1	A-14	0.50	安定	70	45 7 A-2 1 不安定 2560		
						46 6 A-2 1 不安定 60		
						47 6 A-2 1 不安定 1600-2070		
						48 7 A-2 1 不安定 80		
						49 7 A-2 1 不安定		
						50 2 — — 不安定		
						51 2 A-2 1 安定		
						52 6 — — 不安定		
						53 6 A-7 0.50 安定		

例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	%	製品安定性	粘度 m Pas at 21s-1	53		54		
						例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	%	
54	6	A-7	1.0	安定	100	100	16	—	—	
55	6	A-7	2.0	安定	120	101	16	A-2	2.0	
56	6	A-8	0.25	安定	160	102	17	—	—	
57	6	A-8	0.50	安定	180	103	17	A-2	0.5	
58	6	A-8	1.0	安定	480	104	17	A-2	1.0	
59	6	A-11	0.5	安定	700	105	18	—	—	
60	6	A-11	1.0	安定	780	106	18	A-2	0.5	
61	2	—	—	不安定	1160-2560*	107	18	A-2	1.0	
62	2	A-7	0.5	安定	130	108	18	A-2	2.0	
63	2	A-7	1.0	安定	80	109	19	—	—	
64	2	A-7	2.0	安定	120	110	19	A-2	0.5	
65	2	A-8	1.0	安定	100	111	20	—	—	
66	2	A-8	2.0	安定	120	112	20	A-2	2.0	
67	2	A-9	0.5	安定	150	113	21	—	—	
68	2	A-9	1.0	安定	110	114	21	A-1	0.5	
69	2	A-9	2.0	安定	200	115	22	—	—	
70	2	—	—	不安定	1160-2560*	20	116	22	A-1	0.5
71	2	A-10	0.5	安定	410	117	23	—	—	
72	2	A-10	1.0	安定	330	118	23	A-1	0.5	
73	2	A-11	1.0	安定	140	119	24	—	—	
74	2	A-11	2.0	安定	210	120	24	A-1	0.5	
75	6	—	—	不安定	1600-2070*	121	25	—	—	
76	6	A-12	2.0	安定	70	122	25	A-1	0.5	
77	6	A-6	1.0	安定	50	123	26	—	—	
78	6	A-6	2.0	安定	70	124	26	A-1	0.5	
79	6	A-13	2.0	安定	70	125	26	—	—	
80	2	—	—	不安定	1160-2560*	30	126	26	A-6	1.0
81	2	A-12	2.0	安定	80	127	26	A-7	0.5	
82	2	A-6	1.0	安定	100	128	26	A-8	0.5	
83	2	A-6	2.0	安定	100	129	26	A-11	0.5	
84	2	A-13	2.0	安定	90	130	27	—	—	
85	11	—	—	不安定	**	131	27	A-1	0.25	
86	11	A-12	1.0	安定	120	132	27	A-1	0.50	
87	11	A-12	2.0	安定	120	133	27	A-1	0.75	
88	11	A-13	2.0	安定	120	134	27	A-1	1.0	
89	12	—	—	不安定	**	135	27	A-11	0.50	
90	12	A-1	0.1	安定	20	40	136	27	A-11	0.75
91	12	A-1	2.0	安定	70	137	27	A-11	1.0	
92	13	—	—	不安定	660	138	29	—	—	
93	13	A-2	0.5	安定	540	139	29	A-11	0.5	
94	13	A-2	1.0	安定	600	140	30	—	—	
95	14	—	—	不安定	700	141	30	A-11	0.5	
96	14	A-2	1.0	安定	180	142	31	—	—	
97	14	A-2	2.0	安定	700	143	31	A-11	0.5	
98	15	—	—	不安定	2240	144	32	—	—	
99	15	A-2	2.0	安定	300	145	32	A-11	0.5	

例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	%	製品安定性	粘度 m Pas at 21s-1	55		56	
						例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	%
146	33	—	—	安定	>9000	192	2	A-19	0.5
147	33	A-11	0.5	安定	810	193	2	A-19	1.0
148	34	—	—	不安定	170	194	2	A-19	2.0
149	34	A-2	1	安定	1400	195	2	A-23	0.5
150	35	—	—	不安定	6000	196	2	A-23	1.0
151	35	A-2	0.5	安定	350	197	2	A-23	2.0
152	35	A-2	1	安定	600	10	198	A-40	0.5
153	35	A-2	2	安定	2000		199	A-40	1.0
154	36	A-11	0.75	安定	1820		200	A-40	2.0
155	37	A-11	0.75	安定	1110		201	A-41	1.0
156	38	A-11	0.75	安定	750		202	A-41	2.0
157	39	A-11	0.75	安定	590		203	A-42	1.0
158	40	A-11	0.75	安定	500		204	A-42	2.0
159	41	A-11	0.75	安定	860		205	A-43	2.0
160	42	A-11	0.74	安定	670		206	46-48	—
161	43	A-11	0.72	安定	530		207	46	A-11
162	44	A-11	0.69	安定	400	20	208	46	A-11
163	45	A-11	0.65	安定	490***		209	47	A-11
164	6	A-16	1	安定	50		210	48	A-11
165	6	A-16	2	安定	70		211	38	—
166	2	A-16	1	安定	100		212	38	A-11
167	2	A-16	2	安定	100		213	38	A-18
168	2	A-46	1	安定	60		214	38	A-18
169	2	A-47	1	安定	50		215	38	A-19
170	2	A-47	2	安定	50		216	38	A-19
171	2	A-48	2	安定	1160		217	38	A-19
172	2	A-49	2	安定	2440		218	38	A-21
173	2	A-34	2	安定	60	30	219	38	A-21
174	2	A-35	2	安定	70		220	50	A-11
175	2	A-18	0.5	安定	75		221	49	A-11
176	2	A-18	1.0	安定	40		222	49	A-11
177	2	A-18	2.0	安定	40		223	49	A-11
178	2	A-11	0.5	安定	70		224	49	A-45
179	2	A-11	1.0	安定	70		225	49	A-21
180	2	A-11	2.0	安定	60		226	49	A-21
181	2	A-36	1.0	安定	90		227	49	A-17
182	2	A-36	2.0	安定	180		228	49	A-17
183	2	A-37	2.0	安定	1380	40	229	49	A-36
184	2	A-38	1.0	安定	125		230	49	A-44
185	2	A-39	2.0	安定	310		231	49	A-24
186	2	A-21	0.5	安定	100		232	49-55	—
187	2	A-21	1.0	安定	150		233	51	A-11
188	2	A-21	2.0	安定	1280		234	52	A-11
189	2	A-20	0.5	安定	75		235	53	A-11
190	2	A-20	1.0	安定	220		236	54	A-11
191	2	A-20	2.0	安定	6580		237	55	A-11

例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	%	製品安定性	粘度 m Pas at 21s-1	57	例	基本的組成物	ポリマーのタイプ	%	製品安定性	粘度 m Pas at 21s-1	58
238	56-57	—	—	不安定	測定せず		284	77	1.0	A-11	安定	700	
239	56	A-11	0.25	安定	880		285	78	1.0	A-11	安定	190	
240	57	A-11	0.25	安定	550		286	79	1.0	A-11	安定	260	
241	58	—	—	不安定	140		287	80	1.0	A-11	安定	340	
242	58	A-11	0.5	安定	1300		288	81	1.0	A-11	安定	250	
243	58	A-11	2.0	安定	2240		289	82	1.0	A-11	安定	440	
244	58	A-36	0.5	安定	230	10	290	83	1.0	A-11	安定	480	
245	58	A-36	2.0	安定	140		291	84	1.0	A-11	安定	300	
246	59	—	—	不安定	80		292	85	1.0	A-11	安定	160	
247	59	A-11	0.5	安定	270		293	86	1.0	A-11	安定	250	
248	59	A-11	2.0	安定	1190		294	87	1.0	A-11	安定	240	
249	59	A-36	0.5	安定	70		295	88	1.0	A-11	安定	340	
250	59	A-36	2.0	安定	120		296	89	1.0	A-11	安定	360	
251	60	—	—	安定	520		297	90	1.0	A-11	安定	610	
252	60	A-36	0.5	安定	380		298	91	1.0	A-11	安定	190	
253	60	A-36	2.0	安定	220		299	92/93	—	—	不安定	4000-6000*	
254	60	A-36	4.0	安定	210	20	300	92	1.0	A-11	安定	1000	
255	61	—	—	不安定	340		301	93	1.0	A-11	安定	220	
256	61	0.5	A-11	安定	780		302	5	2.0	A-50	安定	350	
257	61	0.5	A-17	安定	1370								
258	61	0.5	A-18	安定	400								
259	62	—	—	不安定	4000-6000*								
260	62	0.5	A-11	安定	940								
261	63	0.5	A-11	安定	740								
262	2	2.0	B-1	安定	100								
263	2	4.0	B-1	安定	360								
264	2	2.0	B-10	安定	1490								
265	5	2.0	B-11	安定	50								
266	2	2.0	B-22	安定	200								
267	2	2.0	B-23	安定	140								
268	2	2.0	B-24	安定	200								
269	5	2.0	B-25	安定	1790								
270	64-91	—	—	不安定	4000-6000*								
271	64	1.0	A-11	安定	190								
272	65	1.0	A-11	安定	2290								
273	66	1.0	A-11	安定	850								
274	67	1.0	A-11	安定	230								
275	68	1.0	A-11	安定	440								
276	69	1.0	A-11	安定	1130								
277	70	1.0	A-11	安定	230								
278	71	1.0	A-11	安定	190								
279	72	1.0	A-11	安定	570								
280	73	1.0	A-11	安定	370								
281	74	1.0	A-11	安定	290								
282	75	1.0	A-11	安定	600								
283	76	1.0	A-11	安定	140								

\* 急速に相分離したため測定値には信頼性がない。

\*\* 急速に相分離したため測定不可。

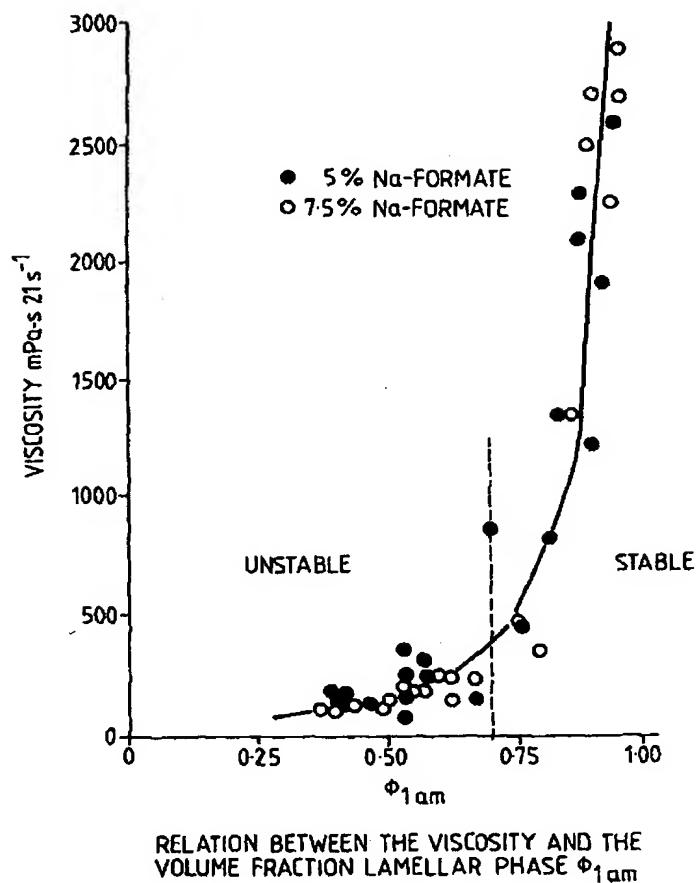
\*\*\* 11日間貯蔵後のデータ：攪拌／せん断に応じて製品の粘度は増加する。

明記していないが、構造A25-33, B2-9及びB12-21を有する解膠ポリマーを使用して同様な結果を得ることができる。

成分	第3表
	原 料 の 明 細
NaDobS	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
LES	ラウリル硫酸エーテル
Synperonic A7	C <sub>12-15</sub> エトキシル化アルコール, 7EO, ex ICI
Synperonic A3	C <sub>12-15</sub> エトキシル化アルコール, 3EO, ex ICI
STP	トリポリリン酸ナトリウム
KTP	トリポリリン酸カリウム
Silicone oil	泡抑制剤(Dow Corning製)
Gasil 200	腐食防止剤(Crossfield製)
Na-SCMC	ナトリウムカルボキシメチルセルロース(抗再沈着防止剤)
Tinopal CBS-X	蛍光剤(Ciba-Geigy製)
Blankophor RKH 766	蛍光剤(Bayer製)
Dequest 2060S/2066	金属キレート剤(Monsanto製)

成分	明細	成分	明細
Alcalase 2.5L	蛋白質分解酵素(Novo製)	Sokalan CP5	アクリル/マレイン酸ヒルダーポリマー(BASF製)
Dobanol 23-6.5	エトキシル化アルコール, 6.5 EO(Shell製)		【図面の簡単な説明】
Neodol 23-6.5	Dobanol 23-6.5として トリエタノールアミン		第1図は公知の典型的な組成物についてのラメラ相容積分率に対する粘度の予備実験を示している。
TrEA	Zeolite A <sub>4</sub>		
Na-CMOS	Wessalith P(Degussa製)		
	カルボキシメチルーオキシーサクシネート, 三ナトリウム塩		

【第1図】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 F 220/10

220/54

222/02

299/02

識別記号

MMB

MND

MRS

府内整理番号

F I

技術表示箇所